

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-268456

(43)Date of publication of application : 09.10.1998

(51)Int.Cl.

G03C 1/035

(21)Application number : 09-089988

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 26.03.1997

(72)Inventor : SUGA YOICHI

(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the silver halide photographic sensitive material high in sensitivity.

SOLUTION: At least one of photosensitive silver halide emulsion layers formed on the support contains silver halide grains having a hole trapping zone in at least one of the surface and the inside of each grain and at least one kind of silver salts with a latent image-forming chemically sensitized parts situated epitaxially.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-268456

(43) 公開日 平成10年(1998)10月9日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 C 1/035

G 0 3 C 1/035

G

B

H

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 52 頁)

(21) 出願番号 特願平9-89988

(22) 出願日 平成9年(1997)3月26日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 須賀 陽一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】 高感度ハロゲン化銀写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に含まれるハロゲン化銀粒子が、粒子内部および表面の少なくとも一方にホールトラップゾーンを有し、かつ、潜像形成性化学増感部位が粒子表面上にエピタキシャル配置された少なくとも1種の銀塩を有する、支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に含まれるハロゲン化銀粒子が、粒子内部および表面の少なくとも一方にホールトラップゾーンを有し、かつ、潜像形成性化学増感部位が粒子表面上にエピタキシャル配置された少なくとも1種の銀塩を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項2】 粒子表面の沃化銀含有率が5モル%以上20モル%未満であり、かつホールトラップゾーンを粒子内部に有することを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項3】 平均アスペクト比が8以上40以下であることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高感度なハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】特に、ホールトラップゾーンを含有し、化学増感部位が粒子表面にエピタキシャル配置された銀塩上にあるハロゲン化銀粒子を用いることにより高感化を実現したハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

【0003】

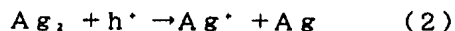
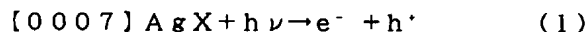
【従来の技術】近年、写真用のハロゲン化銀乳剤に対する要請はますます厳しく、感度などの写真特性や粒状性、シャープネスなどの画質、また、それ以外にも保存性、圧力性などのいわゆるタフネスに対しても一層高水準の要請がなされている。

【0004】乳剤の感度を高めるには、(1)一つの粒子に吸収される光子数を増加させること、(2)光吸収により発生した光電子が銀クラスター(潜像)に変換される効率を高めること、(3)できた潜像を有効に利用するための現像活性を高める必要がある。大サイズ化は一つの粒子の吸収光子数を増加させるが、画質を低下させる。現像活性を高めることも感度を高めるのに有効な手段であるが、カラー現像のようなパラレル型の現像の場合には一般に粒状悪化を伴う。粒状悪化を伴わずに感度増加させるには光電子を潜像に変換する効率を高めること、つまり、量子感度を高めることが一番好ましい。量子感度を高めるためには、再結合、潜像分散などの非効率過程をできるだけ除去する必要がある。現像活性のない小さな銀核をハロゲン化銀の内部あるいは表面に作る還元増感の方法が再結合を防止するのに有効であることが知られている。

【0005】還元増感の試みは古くから検討されている。Carroll(キャロル)は米国特許第2,48

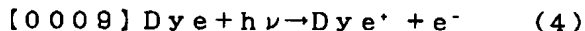
7,850号において錫化合物が、Lowe(ロウエ)らは同第2,512,925号においてポリアミン化合物が、Fallens(ファーレンス)らは英国特許第789,823号において二酸化チオ尿素系の化合物が還元増感剤として有用であることを開示した。さらにCollier(コリアー)はPhotographic Science and Engineering 23巻113ページ(1979)において色々な還元増感方法によって作られた銀核の性質を比較している。彼女はジメチルアミンボラン、塩化第一錫、ヒドラジン、高いpH熱成、低pAg熱成の方法を採用した。還元増感の方法はさらに米国特許第2,518,698号、同第3,201,254号、同第3,411,917号、同第3,779,777号、同第3,930,867号にも開示されている。還元増感剤の選択だけでなく還元増感法の工夫に関して、特公昭57-33572号、同58-1410号、特開平2-136852号、同2-191938号に述べられている。

【0006】適切に施された還元増感核はPhotographische Korrespondenz 第一巻、p20(1957)およびPhotographic Science and Engineering 第19巻、p49~55(1975)の報文の中でMichellとLoweが述べているように、露光時に以下の式で示される反応を通し、増感に寄与すると考えられている。



ここで、 h^+ および e^- は露光で生じた自由正孔および自由電子、 $h\nu$ は光子、 Ag_2 は還元増感核を示す。還元増感核は電子と正孔が再結合することによって生じる効率低下の防止と、(3)式にあるような新たな電子の放出の2ステップで高感度化に寄与している。

【0008】一方、分光増感されたハロゲン化銀乳剤においては、固有感度領域とは異なり、光を吸収するのは増感色素であり、感光の初期過程は(1)式のかわりに(4)式によって示される。



右辺で示される色素正孔(Dye^+)および電子(e^-)がハロゲン化銀粒子に伝達されるかどうかは色素の性質によるところが大きい。International Congress of Photographic Science and Engineering 第17巻、p235(1973)は露光時に生じた色素正孔がハロゲン化銀粒子表面にとどまるような増感色素は表面にある潜像を漂白し、減感させることを示している。従って、色素正孔を還元増感核と反応させて処理することは高感化のた

めに非常に重要である。ここでの課題は重要なのは色素正孔と潜像は反応せず、色素正孔と還元増感核は反応するように設計することである。

【0010】特開平2-222939号には、かぶりが少なく特に色増感感度の高いハロゲン化銀乳剤が開示されている。ここでは、粒子内部を還元すること、表面にヨードを有すること、銀に対する酸化剤を添加することにより、高感化を達成している。

【0011】ここで開示されている技術は表面を高ヨード化することによって、色素正孔が粒子内部に移動しやすくし、粒子内部にあらかじめ作っておいた還元銀核と反応させて高感化させるものである。この発明は上記課題について、潜像は粒子表面、還元銀核は粒子内部に作り分けることにより、解決しようとしたものである。特開平8-211524号にも同様な記載がある。しかし、表面高ヨード乳剤は化学増感が難しいという欠点を有しており、還元増感による高感化を十分に活かせているとはいえないものであった。

【0012】特開昭58-108526号、特開平8-69069号、特開平8-101472号、特開平8-101473号、特開平8-101474号、特開平8-101475号、特開平8-101476号にはエビタキシャル配置された銀塩を含む平板状粒子が開示されている。ここで開示されている乳剤はエビタキシのない乳剤に対しては確かに高感、高コントラストであったが、特開平3-172836号、米国特許第5,550,012号に開示される転位を有する乳剤に対してはメリットが明確ではなかった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高感度なハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は(1)支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に含まれるハロゲン化銀粒子が、粒子内部および表面の少なくとも一方にホールトラップゾーンを有し、かつ、潜像形成性化学増感部位が粒子表面上にエビタキシャル配置された少なくとも1種の銀塩を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料、(2)好ましくは粒子表面の沃化銀含有率が5モル%以上20モル%未満であり、かつホールトラップゾーンを粒子内部に有することを特徴とする上記(1)に記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料、(3)さらに好ましくは平均アスペクト比が8以上40以下であることを特徴とする上記(1)に記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料、によって達成された。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

まず、ホールトラップゾーンについて詳細に説明する。本発明におけるホールトラップゾーンとはいわゆる正孔、例えば光励起によって生じた光電子と対で生じる正孔(ホール)を捕獲する機能を有する領域のことを言う。このようなホールトラップゾーンを付与する方法には種々あるが、本発明においては還元増感によって付与することが望ましい。

【0016】本発明における粒子内部とは1粒子の体積の90%より内側の領域である。本発明においてホールトラップゾーンは粒子内部のみ、粒子内部および粒子表面、粒子表面のみのいずれにあってもよい。しかし、還元銀核は空気中の酸素や水分によって破壊されやすいため、乳剤そのものや感光材料を長期にわたって保存する場合にはホールトラップゾーンは粒子内部の方が好ましい。

【0017】ハロゲン化銀乳剤の製造工程は、粒子形成・脱塩・化学増感などの工程に大別される。粒子形成は核形成・熟成・成長などに分れる。これらの工程は一律に行なわれるものでなく工程の順番が逆になったり、工程が繰り返し行なわれたりする。還元増感をハロゲン化銀乳剤に施すには各製造工程中の基本的にはどの工程で行なってもよい。還元増感は粒子形成の初期段階である核形成時でも物理熟成時でも、成長時でもよく、また還元増感以外の化学増感に先立って行ってもこの化学増感以後に行ってもよい。金増感を併用する化学増感を行なう場合には好ましくないかぶりを生じないように化学増感に先立って還元増感を行なうのが好ましい。最も好ましいのはハロゲン化銀粒子の成長中に還元増感する方法である。ここで成長中とは、ハロゲン化銀粒子が物理熟成あるいは水溶性銀塩と水溶性ハロゲン化アルカリの添加によって成長しつつある状態で還元増感を施す方法も、成長途中に成長を一時止めた状態で還元増感を施した後にさらに成長させる方法も含有することを意味する。

【0018】本発明の還元増感とは、ハロゲン化銀乳剤に公知の還元剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれるpAg1~7の低pAgの雰囲気中で成長させるあるいは熟成させる方法、高pH熟成と呼ばれるpH8~11の高pHの雰囲気中で成長させるあるいは熟成させる方法のいずれかを選ぶことができる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

【0019】還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

【0020】還元増感剤としては第一銀塩、アミンおよびポリアミン酸、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物、アスコルビン酸及びその誘導体などが公知である。本発明にはこれら公知の化合物から選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラ

ン、アスコルビン酸及びその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は還元増感剤種、乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当り 10^{-7} ～ 10^{-3} モルの範囲が適当である。ただし、アスコルビン酸化合物の場合は、 5×10^{-1} ～ 1×10^{-1} モルの範囲が適当である。

【0021】還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類などの溶媒に溶かし、粒子形成中、化学増感前あるいは後に添加することができる。乳剤製造工程のどの過程で添加してもよいが、特に好ましいのは粒子成長中に添加する方法である。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒*

一般式(I) $R-SO_2-S-M$

一般式(II) $R-SO_2-S-R^1$

一般式(III) $R-SO_2-S-L_m-SSO_2-R^1$

式中、R、R¹、R²は同じでも異なってもよく、脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表わし、Mは陽イオンを表わし、Lは二価の連結基を表わし、mは0または1である。一般式(I)ないし(III)の化合物は(1)ないし(III)で示す構造から誘導される2価の基を繰り返し単位として含有するポリマーであってもよい。一般式(I)においてRは互いに結合して環を形成してもよく、また一般式(III)においてR、R¹、Lが互いに結合して環を形成してもよい。

【0024】一般式(I)、(II)および(III)の化合物を更に詳しく説明すると、R、R¹及びR²が脂肪族基の場合、飽和又は不飽和の、直鎖、分岐状又は環状の、脂肪族炭化水素基であり、好ましくは炭素数が1から22のアルキル基、炭素数が2から22のアルケニル基、アルキニル基であり、これらは、置換基を有していてもよい。アルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、イソプロピル、t-ブチルが挙げられる。

【0025】アルケニル基としては、例えばアリル、ブテニルがあげられる。

【0026】アルキニル基としては、例えばプロパギル、ブチニルがあげられる。

【0027】R、R¹およびR²の芳香族基としては、単環又は縮合環の芳香族基が含まれ、好ましくは炭素数が6から20のもので、例えばフェニル基、ナフチル基があげられる。これらは、置換されていてもよい。

【0028】R、R¹及びR²のヘテロ環基としては、窒素、酸素、硫黄、セレン、テルルから選ばれる元素を少なくとも一つ有する3ないし15員環のもので、例えばピロリジン環、ピペリジン環、ピリジン環、テトラヒドロフラン環、チオフエン環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンズイミダゾール環、セレナゾール

*子形成の適当な時期に添加する方が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶液にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いて粒子形成してもよい。また粒子形成に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0022】ホールトラップゾーンを粒子内部のみに配置するには、下記一般式(I)、(II)または(III)で表わされる化合物から選ばれる少なくとも1つの化合物を含有させることが有効である。

【0023】

環、ベンゾセレナゾール環、テルラゾール環、トリアゾール環、ベンソトリアゾール環、テトラゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環が挙げられる。

【0029】R、R¹及びR²の置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、メチル、エチル、ヘキシル)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、オクチルオキシ)、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル、トリル)、ヒドロキシ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素、碘素)、アリーロキシ基(例えば、フェノキシ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、ブチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ)、アシル基(例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル、フェニルスルホニル)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ、ベンズアミノ)、スルホニルアミノ酸(例えば、メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ)、アシロキシ基(例えば、アセトキシ、ベンゾキシ)、カルボキシ基、シアノ基、スルホ基、アミノ基等が挙げられる。

【0030】Lで表わされる二価の連結基としては、C、N、SおよびOから選ばれた少なくとも1種を含む原子又は原子団である。具体的にはアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、-O-、-S-、-NH-、-CO-、-SO₂-等の単独またはこれらの組合せからなるものである。

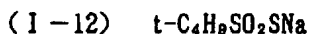
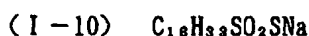
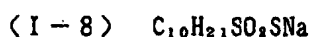
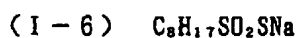
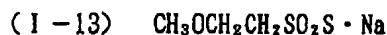
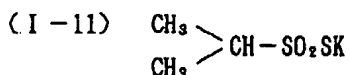
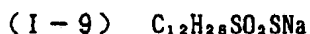
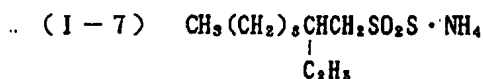
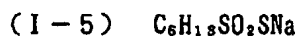
【0031】Lとして好ましくは二価の脂肪族基又は二価の芳香族基である。Lの二価の脂肪族基としては、例えば、-(CH₂)_n-(n=1~12)、-CH₂-CH=CH-CH₂-(n=1~12)、-CH₂-C≡C-CH₂-(n=1~12)、キシリレン基などが挙げられる。Lの二価の芳香族基としては、例えば、フェニレン、アフチレンが挙げられる。

【0032】これらの置換基は、更にこれまで述べた置換基で置換されていてもよい。

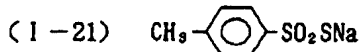
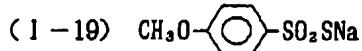
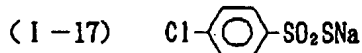
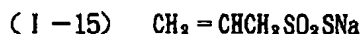
【0033】Mとして好ましくは、金属イオン又は有機カチオンである。金属イオンとしては、例えば、リチウ

ムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンがあげられる。有機カチオンとしては、例えば、アンモニウムイオン（例えばアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム）、ホスホニウムイオン（テトラフェニルホスホニウム）、グアニジン基等が挙げられる。

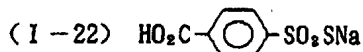
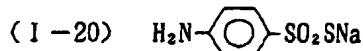
*



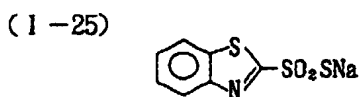
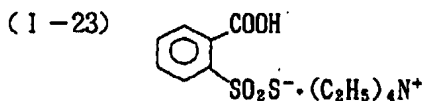
【0036】



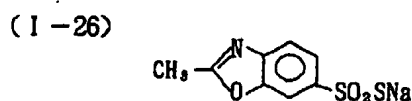
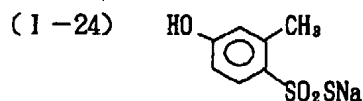
※20※ 【化2】



【0037】



★ ★ 【化3】



【0038】

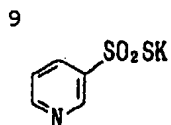
【化4】

* 【0034】以下に一般式(I)、(II)又は(III)で表わされる化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されるわけではない。

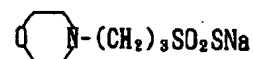
【0035】

【化1】

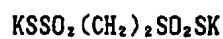
(I-27)



(I-28)



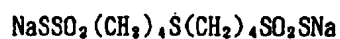
(I-29)



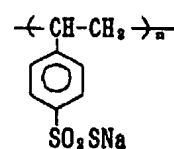
(I-30)



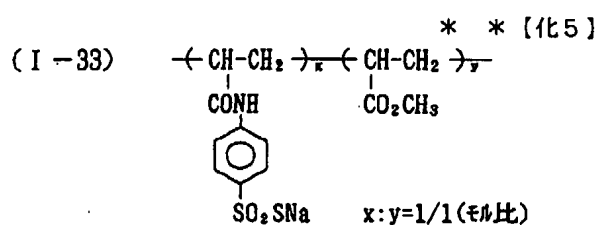
(I-31)



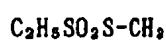
(I-32)



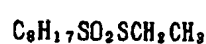
【0039】



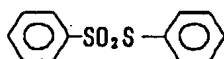
(II-1)



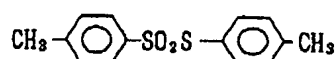
(II-2)



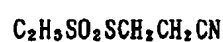
(II-3)



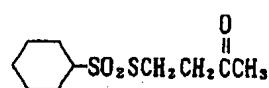
(II-4)



(II-5)

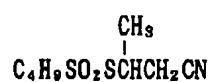


(II-6)



【0040】

(II-7)

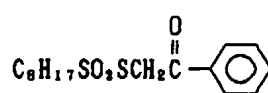


※ ※ 【化6】

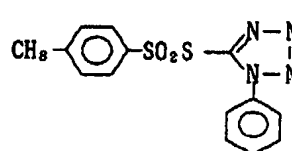
(II-8)



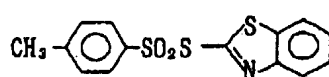
(II-9)



(II-10)



(II-11)

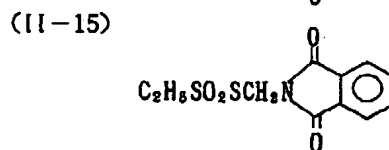
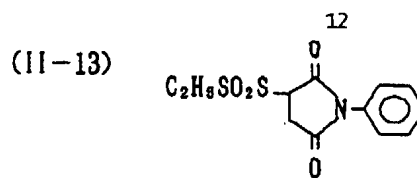
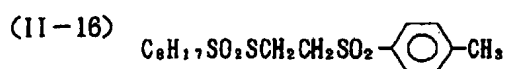
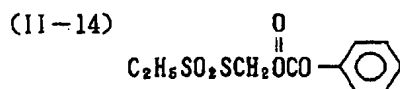
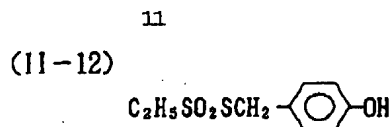


【0041】

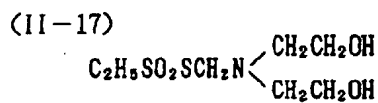
40 【化7】

(7)

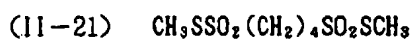
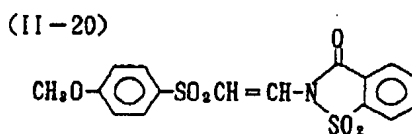
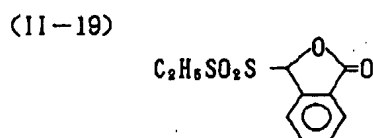
特開平 10-268456



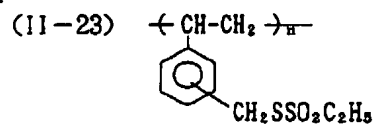
[0042]



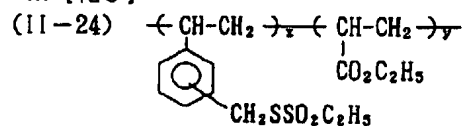
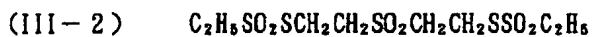
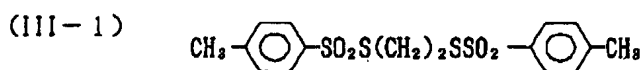
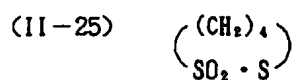
* * [化8]



[0043]



* * [化9]

 $x:y=2/1$ (モル比)

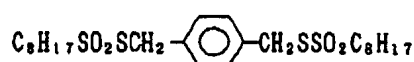
[0044]

[化10]

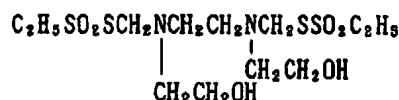
13

14

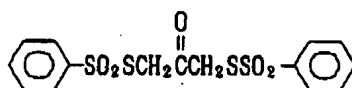
(III-3)



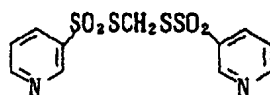
(III-4)



(III-5)



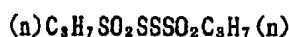
(III-6)



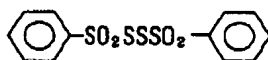
(III-7)



(III-8)



(III-9)



一般式(I)の化合物、特開昭54-1019号及び英国特許第972, 211号に記載されている方法で容易に合成できる。

【0045】一般式(I)、(II)又は(III)であらわされる化合物はハロゲン化銀1モル当り 10^{-7} から 10^{-1} モル添加するのが好ましい。さらに 10^{-1} から 10^{-3} 、特に 10^{-1} から 10^{-3} モル/モルAgの添加量が好ましい。

【0046】一般式(I)～(III)で表わされる化合物を製造工程中に添加せしめるのは、写真乳剤に添加剤を加える場合に通常用いられる方法を適用できる。例えば、水溶性の化合物は適当な濃度の水溶液とし、水に水溶または難溶性の化合物は水と混和しうる適当な有機溶媒、例えばアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類などのうちで、写真特性に悪い影響を与えない溶媒に溶解し、溶液として、添加することができる。

【0047】一般式(I)、(II)又は(III)で表わされる化合物はハロゲン化銀乳剤の粒子形成中、化学増感前あるいは後の製造中のどの段階で添加してもよい。好ましいのは還元増感が施こされる前、あるいは施こされている時に、化合物が添加される方法である。特に好ましいのは粒子成長中に添加する方法である。

【0048】あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子形成の適当な時期に添加する方が好ましい。ま

た、水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶液にあらかじめ一般式(I)～(III)の化合物を添加しておき、これらの水溶液を用いて粒子形成してもよい。また粒子形成に伴って一般式(I)～(III)の化合物の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0049】一般式(I)～(III)で表わされる化合物のうちで本発明に対して最も好ましい化合物は、一般式(I)であらわされる化合物である。

【0050】ホールトラップゾーンを粒子内部のみに配置する他の方法として、酸化剤を使用する方法がある。酸化剤は無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素、およびその付加物(例えば、 $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、ペルオキシ酸塩(例えば、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$)、ペルオキシ錯体化合物(例えば、 $\text{K}_2[\text{TiO}_2\text{C}_2\text{O}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{VOO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、過マンガン酸塩(例えば、 KMnO_4)、クロム酸塩(例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)等の酸素酸塩、沃度や臭素等のハロゲン元素、過ハロゲン酸塩(例えば、過沃酸カリウム)、高原子価の金属の塩(例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム)等がある。また、

30

40

50

有機の酸化剤としては、p-キノン等のキノン類、過酢酸や過安息香酸等の有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB）が挙げられる。

【0051】本発明において好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸、キノン類であり、特に好ましくは前記一般式(1)～(111)で示されるチオスルホン酸化合物であり、最も好ましいのは一般式(1)で示される化合物である。

【0052】粒子表面へホールトラップゾーンを配置するには、ホスト粒子の90%以上が形成された以降に前記の還元増感を施せばよい。

【0053】次に、潜像形成性化学増感部位が粒子表面上にエピタキシャル配置された銀塩について説明する。本発明において、化学増感部位は粒子表面上にエピタキシャル配置された銀塩に少なくとも施されていることが望ましく、エピタキシャル配置された銀塩上に潜像が形成される。

【0054】銀塩エピタキシーのホスト乳剤に対する割合は0.1～25モル%であり、好ましくは0.3～20モル%、更に好ましくは0.5～15モル%である。

【0055】本発明における銀塩エピタキシーのホスト乳剤への部位の制限方法について述べる。ホスト粒子のコーナー又はエッジに銀塩エピタキシーを制限するにはホスト粒子に吸着物質を吸着させた後、銀塩をエピタキシー成長させる方法がある。吸着物質としてはシアニン色素やアミノアザインデン類がある。また、別法では低レベルの沃化物をホスト粒子表面に積層させたのち、クロルを含有する銀塩エピタキシーを成長させる方法がある。

【0056】銀塩エピタキシーはその溶解度がホスト粒子を形成するハロゲン化銀よりも高いことが好ましい。例えば、ヨウ臭化銀ホスト粒子に対してはホストより低い濃度のヨードを含有するヨウ臭化銀、又は臭化銀、塩化銀、塩臭化銀、少量の沃化物を含有する塩化銀又は塩臭化銀が用いられる。

【0057】エピタキシャル成長はホスト粒子を形成するハロゲン化物の溶解性を制限する条件下で行われるのが好ましい。

【0058】ホスト粒子への銀塩エピタキシーの選択部位付着により、像機露光での光子吸収により放出された伝導体電子に関する増感部位競争が減少され、感度が向上することが一般的言われている。すなわち、ホスト粒子の主面の限定された部分へのエピタキシーは、主面の全部もしくはほとんどを覆うエピタキシーよりも効率的である。したがって好ましいのは、ホスト粒子のエッジに実質的に制限されたエピタキシーであり、更に好ましいのはコーナーもしくはその付近に制限されたエピタキシーである。

【0059】本発明に用いられる乳剤はハロゲン化銀面心立法結晶格子構造に有用であることが知られている通常のドーパントはいずれも用いることができる。通常のドーパントにはFe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Pb, Tlなどがある。これらのドーパントはホスト乳剤および/またはエピタキシー中に存在させることができる。

【0060】本発明は、支持体上にそれぞれ少なくとも1層の青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層が設けられているカラー感光材料に好ましくは適用される。

【0061】この際、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性層の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。

【0062】上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各種の中間層等の非感光性層を設けてもよい。

【0063】該中間層には、特開昭61-43748号、同59-113438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号に記載されるようなカプラー、DIR化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。

【0064】各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第1,121,470号あるいは英国特許第923,045号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、同62-206543号等に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0065】具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)/高感度青感光性層(BH)/高感度緑感光性層(GH)/低感度緑感光性層(GL)/高感度赤感光性層(RH)/低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH/BL/GL/GH/RH/RLの順、またはBH/BL/GH/GL/RL/RH

の順等に設置することができる。

【0066】また特公昭55-34932号に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GH／RH／GL／RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GL／RL／GH／RHの順に配列することもできる。

【0067】また特公昭49-15495号に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号に記載されているように、同一感光性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0068】その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層などの順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【0069】上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成・配列を選択することができる。

【0070】次に、本発明に用い得る透明磁気記録層について説明する。

【0071】磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。

【0072】磁性体粒子は、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの強磁性酸化鉄、Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。非表面積では S_{BET} で $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上が特に好ましい。強磁性体の飽和磁化(σ_s)は、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5 \text{ A/m}$ であり、特に好ましくは $4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5 \text{ A/m}$ である。強磁性体粒子を、シリカおよび／またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032号に記載された如くその表面がシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911号、同5-81652号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0073】磁性体粒子に用いられるバインダーは、特

開平4-219569号に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体（セルロース誘導体、糖誘導体など）およびそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂のT_gは-40℃～300℃、重量平均分子量は0.2万～100万である。例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ（トリ）アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物（例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物）、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどがあげられ、例えば特開平6-59357号に記載されている。

【0074】前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092号に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283号に記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.3\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ である。磁性体粒子とバインダーの重量比は好ましくは0.5:100～60:100からなり、より好ましくは1:100～30:100である。磁性体粒子の塗布量は $0.005 \sim 3\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは $0.01 \sim 2\text{g}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $0.02 \sim 0.5\text{g}/\text{m}^2$ である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、0.01～0.50が好ましく、0.03～0.20がより好ましく、0.04～0.15が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファーロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレイ、ディップ、バー、エクストルージョン等が利用でき、特開平5-341436号等に記載の塗布液が好ましい。

【0075】磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を

10

20

30

40

50

付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、米国特許第5,336,589号、同第5,250,404号、同第5,229,259号、同第5,215,874号、欧州特許第466,130号に記載されている。

【0076】上述の磁気記録層を有する感光材料は経時保存性（感度上昇、カブリ増加）が悪化するという欠点があるが、前記した本発明により、この経時保存性が改良される。

【0077】写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよいが、平板状粒子が好ましい。

【0078】ハロゲン化銀の粒径は、約0.2 μ m以下の微粒子でも投影面積直径が約10 μ mに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー（RD）No. 17643（1978年12月）、22～23頁、“1. 乳剤製造（Emulsion preparation and types）”、及び同No. 18716（1979年11月）、648頁、同No. 307105（1989年11月）、863～865頁、及びグラフィケ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊（P. Glafkides, Chimie et Physique Photographique, Paul Montel, 1967）、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊（G. F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry（Focal Press, 1966））、ゼリクマン著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊（V. L. Zelickman et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964）などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0079】米国特許第3,574,628号、同第3,655,394号および英国特許第1,413,7

48号などに記載された単分散乳剤も好ましい。

【0080】また、アスペクト比が約2以上であるような平板状粒子も本発明に好ましく用いることができる。

【0081】以下に平板状ハロゲン化銀粒子（以下「平板粒子」という）についてさらに詳細に説明する。

【0082】アスペクト比とは、2つの対向する平行な主平面の円相当直径（該主平面と同じ投影面積を有する円の直径）を主平面の距離（すなわち粒子の厚み）で割った値として定義され、個々の粒子のアスペクト比の数の平均の平均値を用いる。

【0083】本発明の平板粒子のアスペクト比は、2以上50以下であることが好ましい。5以上40以下であることがより好ましく、さらには8以上40以下が好ましい。

【0084】本発明においては、平板粒子は粒子サイズ分布の相対標準偏差は35%以下であることが好ましい。ここでいう相対標準偏差とは、該平板粒子の投影面積の円相当直径のバラツキ（標準偏差）を、該平板粒子の投影面積の円相当直径の平均値で割った値に100を乗じた値である。

【0085】ハロゲン化銀粒子の粒子形態が揃い、かつ粒子サイズのバラツキが小さい粒子群からなるハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ分布はほとんど正規分布を示し、標準偏差を容易に求めることができる。平板粒子の粒子サイズ分布の相対標準偏差は30%以下であることが好ましく、25%以下であることがより好ましい。

【0086】平板粒子の直径（円相当）は0.10～3 μ m、好ましくは0.15～2 μ mである。

【0087】粒子厚みは、0.05～0.5 μ mであることが好ましく、0.08～0.3 μ mであることがさらに好ましい。

【0088】粒子直径、粒子厚みの測定は米国特許第4,434,226号に記載の方法の如く粒子の電子顕微鏡写真より求めることができる。

【0089】平板粒子は、平均円相当直径の値を平均厚みの2乗の値で割った値（特開平3-135335号にECD/ t^2 として定義された値（以後平板化率と呼ぶ）が5以上であり、好ましくは10以上、さらに好ましくは25以上であり250以下である。

【0090】ハロゲン化銀粒子は、ゼラチンを保護コロイドとして調製される。ゼラチンはアルカリ処理が通常よく用いられる。特に不純物イオンや不純物を除去した脱イオン処理や限外ろ過処理を施したアルカリ処理ゼラチンを用いる事が好ましい。アルカリ処理ゼラチンの他、酸処理ゼラチン、フタル化ゼラチンやエステル化ゼラチンの様な誘導体ゼラチン、低分子量ゼラチン（分子量1000～8万で、酵素で分解したゼラチン、酸及び/またはアルカリで加水分解したゼラチン、熱で分解したゼラチンが含まれる）、高分子量ゼラチン（分子量11万～30万）、メチオニン含量が50 μ mol/g以下

10

20

30

40

50

のゼラチン、チロシン含量が20 μ mol/g以下のゼラチン、酸化処理ゼラチン、メチオニンがアルキル化によって不活性化したゼラチンを用いることができる。二種類以上のゼラチン混合物を用いてもよい。粒子形成工程で用いられるゼラチンの量は、一般に1~60g/銀モル、好ましくは3~40g/銀モルである。粒子形成工程以降の工程、例えば化学増感工程におけるゼラチンの濃度は、1~100g/銀モルであることが好ましく、1~70g/銀モルであることが、さらに好ましい。

【0091】粒子のハロゲン組成は任意である。例えば、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、塩臭化銀、ヨウ臭化銀、塩ヨウ臭化銀、塩ヨウ化銀およびこれらの混合物の任意のハロゲン化銀が使用できる。本発明の乳剤を赤感層や緑感層に使用する場合は、色素正孔を粒子内部に迅速に移動させるために、粒子表面ヨードが5モル%以上20モル%未満であることが望ましい。粒子表面のヨード含有率はESCAを用いて測定することができる。

【0092】単分散平板状粒子の調製については、特開昭63-11928号に記載がある。単分散六角形平板状粒子については、特開昭63-151618号に記載がある。円形単分散平板状粒子乳剤については、特開平1-131541号に記載がある。また、特開平2-838号には、全投影面積の95%以上が主平面に平行な二枚の双晶面を持つ平板状粒子で占められており、かつ該平板状粒子のサイズ分布が単分散である乳剤が開示されている。欧州特許第514742A号には、ポリアルキレンオキサイドブロックコポリマーを用いて調製された粒子サイズの変動係数が10%以下の平板状粒子乳剤が開示されている。

【0093】平板状粒子は、その主表面が(100)と(111)のものが知られており、本発明の技術は両方に適用できる。前者については、臭化銀に関して米国特許第4063951号および特開平5-281640号に記載があり、塩化銀に関して欧州特許第0534395A1号および米国特許第5264337号に記載がある。後者の平板状粒子は、上記の双晶面を一枚以上有する種々の形状を有する粒子であり、塩化銀に関しては、米国特許第4399215号、同第4983508号、同第5183732号、特開平3-137632号および同3-116113号に記載がある。

【0094】ハロゲン化銀粒子は、転位線を粒子内に有してもよい。ハロゲン化銀粒子中に転位をコントロールして導入する技術に関しては、特開昭63-220238号に記載がある。この公報の記載によれば、平均粒子直径/粒子厚み比が2以上の平板状ハロゲン化銀粒子の内部に特定の高ヨード相を設け、その外側を該高ヨード相よりもヨード含有率が低い相で覆うことによって転位を導入することができる。この転位の導入により、感度の上昇、保存性の改善、潜像安定性の向上、圧力カブリの減少等の効果が得られる。この公報記載の発明によれ

ば、転位は主に平板状粒子のエッジ部に導入される。また、中心部に転位が導入された平板状粒子については、米国特許第5238796号に記載がある。さらに、特開平4-348337号には、内部に転位を有する正常晶粒子が開示されている。同公報には、正常晶粒子に塩化銀または塩臭化銀のエピタキシーを生成し、そのエピタキシーを物理熱成および/またはハロゲンによるコンパクションによって転位を導入できることが開示されている。このような転位の導入によって、感度の上昇および圧力カブリの減少という効果が得られる。

【0095】ハロゲン化銀粒子中の転位線は、例えば、J. F. Hamilton, Photo. Sci. Eng. 11, 57 (1967)や、T. Shiozawa, J. Soc. Photo. Sci. Japan 35, 213 (1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接法により観察することができる。すなわち、乳剤から転位が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を、電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷(プリントアウト)を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行なう。この時、粒子の厚みが厚いほど、電子線が通過しにくくなるので、高圧型(0.25 μ mの厚さの粒子に対し200kV以上)の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真により、主平面に対し垂直な面から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

【0096】本発明は、ハロゲン化銀粒子のうち、50%以上の個数の粒子が一粒子当たり10本以上の転位線を含む場合に特に効果がある。

【0097】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熱成、化学熱成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643、同No. 18716および同No. 307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

【0098】本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

【0099】米国特許第4,082,553号に記載の粒子表面をかぶせたハロゲン化銀粒子、米国特許第4,626,498号、特開昭59-214852号に記載の粒子内部をかぶせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および/または実質的に非感光性の親水性コロイド層に好ましく使用できる。粒子内部または表面をかぶせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に(非像様に)現像が可能となるハロゲン化銀粒子のこと

10

20

30

40

50

をいう。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子の調製法は、米国特許第4,626,498号、特開昭59-214852号に記載されている。

【0100】粒子内部がかぶらされたコア/シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、同一のハロゲン組成をもつものでも異なるハロゲン組成をもつものでもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の粒子サイズには特別な限定はないが、平均粒子サイズとしては0.01~0.75 μ m、特に0.05~0.6 μ mが好ましい。また、粒子形状については特に限定はないが、規則的な粒子でもよく、また、多分散乳剤でもよいが、単分散（ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

【0101】本発明には、非感光製微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光製微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の*

添加剤の種類

	RD17643 (1978年12月)
1. 化学増感剤	23頁
2. 感度上昇剤	
3. 分光増感剤	23~24頁
強色増感剤	
4. 増白剤	24頁
5. 光吸収剤、	25~26頁
フィルター染料、	
紫外線吸収剤	
6. バインダー	26頁
7. 可塑剤、潤滑剤、	27頁
8. 塗布助剤、	26~27頁
表面活性剤	
9. スタチック	27頁
防止剤	
10. マット剤	

本発明の感光材料には種々の色素形成カブラーを使用することができるが、以下のカブラーが特に好ましい。

イエローカブラー：欧州特許第502,424A号の式(I)、(II)で表わされるカブラー；欧州特許第513,496A号の式(1)、(2)で表わされるカブラー（特に18頁のY-28）；欧州特許第568,037A号のクレーム1の式(I)で表わされるカブラー；米国特許第5,066,576号のカラム1の45~55行の一般式(I)で表わされるカブラー；特開平4-274425の段落0008の一般式(I)で表わ

*含有率が0~100モル%であり、必要に応じて塩化銀および/または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5~10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀と、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が0.01~0.5 μ mが好ましく、0.02~0.2 μ mがより好ましい。

【0102】微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

【0103】本発明の感光材料の塗布銀量は、10g/m²以下が好ましく、6g/m²以下がさらに好ましい。

【0104】本発明に使用できる写真用添加剤もRDに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

【0105】

	RD18716 (1979年11月)	RD307105 (1989年11月)
	648頁右欄	866頁
	648頁右欄	
	648頁右欄	866~868頁
	~649頁右欄	
	647頁右欄	868頁
	649頁右欄	873頁
	~650頁左欄	
	651頁左欄	873~874頁
	650頁右欄	876頁
	650頁右欄	875~876頁
	650頁右欄	876~877頁
		878~879頁

されるカブラー；欧州特許第498,381A1号の40頁のクレーム1に記載のカブラー（特に18頁のD-35）；欧州特許第447,969A1号の4頁の式(Y)で表わされるカブラー（特にY-1(17頁)、Y-54(41頁)）；米国特許第4,476,219号のカラム7の36~58行の式(II)~(IV)で表わされるカブラー（特にII-17,19(カラム17)、II-24(カラム19)）。

マゼンタカブラー：特開平3-39737号(L-57(11頁右下)、L-68(12頁右下)、L-77

(13頁右下)；欧州特許第456, 257号の〔A-4〕-63(134頁), 〔A-4〕-73, -75(139頁)；欧州特許第486, 965号のM-4, -6(26頁), M-7(27頁)；欧州特許第571, 959A号のM-45(19頁)；特開平5-204106号の(M-1)(6頁)；特開平4-362631号の段落0237のM-22。

シアンカブラー：特開平4-204843号のCX-1, 3, 4, 5, 11, 12, 14, 15(14~16頁)；特開平4-43345号のC-7, 10(35頁), 34, 35(37頁), (I-1), (I-17)(42~43頁)；特開平6-67385号の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカブラー。

ポリマーカブラー：特開平2-44345号のP-1, P-5(11頁)。

【0106】発色色素が適度な拡散性を有するカブラーとしては、米国特許第4, 366, 237号、英国特許第2, 125, 570号、欧州特許第96, 873B号、西独国特許第3, 234, 533号に記載のものが好ましい。

【0107】発色色素の不要吸収を補正するためのカブラーは、欧州特許第456, 257A1号の5頁に記載の式(CI), (CII), (CIII), (CIV)で表わされるイエローカロードシアンカブラー(特に84頁のYC-86)、該欧州特許に記載のイエローカロードマゼンタカブラーEXM-7(202頁)、EX-1(249頁)、EX-7(251頁)、米国特許第4, 833, 069号に記載のマゼンタカロードシアンカブラーCC-9(カラム8)、CC-13(カラム10)、米国特許第4, 837, 136号の(2)(カラム8)、国際特許第92/11575号のクレーム1の式(A)で表わされる無色のマスキングカブラー(特に36~45頁の例示化合物)が好ましい。

【0108】現像主薬酸化体と反応して写真的に有用な化合物残基を放出する化合物(カブラーを含む)としては、以下のものが挙げられる。

現像抑制剤放出化合物：欧州特許第378, 236A1号の11頁に記載の式(I), (II), (III), (IV)で表わされる化合物(特にT-101(30頁), T-104(31頁), T-113(36頁), T-131(45頁), T-144(51頁), T-158(58頁)), 欧州特許第436, 938A2号の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物(特にD-49(51頁)), 欧州特許第568, 037A号の式(I)で表わされる化合物(特に(23)(11頁)), 欧州特許第440, 195A2号の5~6頁に記載の式(I), (II), (III)で表わされる化合物(特に29頁のI-(1))。

漂白促進剤放出化合物：欧州特許第310, 125A2

号5頁の式(I), (I')で表わされる化合物(特に61頁の(60), (61))及び特開平6-59411号請求項1の式(I)で表わされる化合物(特に(7)(7頁))。

リガンド放出化合物：米国特許第4, 555, 478号のクレーム1に記載のLIG-Xで表わされる化合物(特にカラム12の21~41行目化合物)。

ロイコ色素放出化合物：米国特許第4, 749, 641号のカラム3~8の化合物1~6。

10 蛍光色素放出化合物：米国特許第4, 774, 181号のクレーム1のCOUP-DYEで表わされる化合物(特にカラム7~10の化合物1~11)。

現像促進剤又はカブラセ剤放出化合物：米国特許第4, 656, 123号のカラム3の式(1), (2),

(3)で表わされる化合物(特にカラム25の(I-22))及び欧州特許第450, 637A2号の75頁36~38行目のEXZK-2。

離脱して初めて色素となる基を放出する化合物：米国特許第4, 857, 447号のクレーム1の式(I)で表わされる化合物(特にカラム25~36のY-1~Y-19)。

【0109】カブラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。

油溶性有機化合物の分散媒：特開昭62-215272号のP-3, 5, 16, 19, 25, 30, 42, 49, 54, 55, 66, 81, 85, 86, 93(140~144頁)。

油溶性有機化合物の含浸用ラテックス：米国特許第4, 199, 363号に記載のラテックス。

30 現像主薬酸化体スカベンジャー：米国特許第4, 978, 606号のカラム2の54~62行の式(I)で表わされる化合物(特にI-, (1), (2), (6), (12)(カラム4~5)、米国特許第4, 923, 787号のカラム2の5~10行の式(特に化合物1(カラム3))。

ステイン防止剤：欧州特許第298321A号の4頁30~33行の式(I)~(III), 特にI-47, 72, III-1, 27(24~48頁)。

40 褪色防止剤：欧州特許第298321A号のA-6, 7, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 30, 37, 40, 42, 48, 63, 90, 92, 94, 164(69~118頁), 米国特許第5, 122, 444号のカラム25~38のII-1~III-23, 特にIII-10, EP471347Aの8~12頁のI-1~III-4, 特にII-2, 米国特許第5, 139, 931号のカラム32~40のA-1~48, 特にA-39, 42。

発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材：欧州特許第41132A号の5~24頁のI-1~II-15, 特にI-46。

ホルマリンスカベンジャー：欧州特許第477932A号の24～29頁のSCV-1～28，特にSCV-8。

硬膜剤：特開平1-214845号の17頁のH-1，4，6，8，14，米国特許第4，618，573号のカラム13～23の式(VII)～(XII)で表わされる化合物(H-1～54)，特開平2-214852号の8頁右下の式(6)で表わされる化合物(H-1～76)，特にH-14，米国特許第3，325，287号のクレーム1に記載の化合物。

現像抑制剤ブレカーサー：特開昭62-168139号のP-24，37，39(6～7頁)，米国特許第5，019，492号のクレーム1に記載の化合物，特にカラム7の28，29。

防腐剤、防黴剤：米国特許第4，923，790号のカラム3～15のI-1～III-43，特にI-1，9，10，18，III-25。

安定剤、かぶり防止剤：米国特許第4，923，793号のカラム6～16のI-1～(14)，特にI-1，60，(2)，(13)，米国特許第4，952，483号のカラム25～32の化合物1～65，特に36。化学増感剤：トリフェニルホスフィンセレンド，特開平5-40324号の化合物50。

染料：特開平3-156450号の15～18頁のa-1～b-20，特にa-1，12，18，27，35，36，b-5，27～29頁のV-1～23，特にV-1，欧州特許第445627A号の33～55頁のF-I-1～F-III-43，特にF-I-11，F-III-8，EP457153Aの17～28頁のIII-1～36，特にIII-1，3，国際特許第88/04794号の8～26のDye-1～124の微結晶分散体，欧州特許第318999A号の6～11頁の化合物1～22，特に化合物1，欧州特許第519306A号の式(1)ないし(3)で表わされる化合物D-1～87(3～28頁)，米国特許第4，268，622号の式(I)で表わされる化合物1～22(カラム3～10)，米国特許第4，923，788号の式(I)で表わされる化合物(1)～(31)(カラム2～9)。

UV吸収剤：特開昭46-3335号の式(1)で表わされる化合物(18b)～(18r)，101～427(6～9頁)，欧州特許第520938A号の式(I)で表わされる化合物(3)～(66)(10～44頁)及び式(III)で表わされる化合物HBT-1～10(14頁)，欧州特許第521823A号の式(I)で表わされる化合物(1)～(31)(カラム2～9)。

【0110】本発明は、B/W感光材料をはじめとし、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーのような種々のカラー感光材料に適用することができる。

また、特公平2-32615号、実公平3-39784号に記載されているレンズ付きフィルムユニット用に好適である。

【0111】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が28μm以下であることが好ましく、23μm以下がより好ましく、18μm以下が更に好ましく、16μm以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$ は、発色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚としたとき、膜厚そのものが1/2に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、25℃相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$ は、エー・グリーン(A. Green)らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr. Sci. Eng)，19巻，2，124～129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150～400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：(最大膨潤膜厚-膜厚)/膜厚により計算できる。

【0112】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が2μm～20μmの親水性コロイド層(バック層と称す)を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150～500%が好ましい。

【0113】本発明の感光材料は、前述のRD. No. 17643の28～29頁、同No. 18716の651左欄～右欄、および同No. 307105の880～881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0114】次に、本発明に使用されるカラーネガフィルム用の処理液について説明する。本発明に使用される発色現像液には、特開平4-121739号の第9頁右上欄1行～第11頁左下欄4行に記載の化合物を使用することができる。特に迅速な処理を行う場合の発色現像主薬としては、2-メチル-4-[N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン、2-メチル-4-[N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アミノ]アニリン、2-メチル-4-[N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アミノ]アニリンが好ましい。

【0115】これらの発色現像主薬は発色現像液1リットルあたり0.01～0.08モルの範囲で使用することが好ましく、特に0.015～0.06モル、更に

は0.02~0.05モルの範囲で使用することが好ましい。また発色現像液の補充液には、この濃度の1.1~3倍の発色現像主薬を含有させておくことが好ましく、特に1.3~2.5倍を含有させておくことが好ましい。

【0116】発色現像液の保恒剤としては、ヒドロキシルアミンが広範に使用できるが、より高い保恒性が必要な場合は、アルキル基やヒドロキシアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシアルキル基などの置換基を有するヒドロキシルアミン誘導体が好ましく、具体的にはN,N-ジ(スルホエチル)ヒドロキシルアミン、モノメチルヒドロキシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミン、モノエチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、N,N-ジ(カルボキシエチル)ヒドロキシルアミンが好ましい。上記の中でも、特にN,N-ジ(スルホエチル)ヒドロキシルアミンが好ましい。これらはヒドロキシルアミンと併用してもよいが、好ましくはヒドロキシルアミンの代わりに、1種または2種以上使用することが好ましい。

【0117】保恒剤は1リットルあたり0.02~0.2モルの範囲で使用することが好ましく、特に0.03~0.15モル、更には0.04~0.1モルの範囲で使用することが好ましい。また補充液においては、発色現像主薬の場合と同様に、母液(処理タンク液)の1.1~3倍の濃度で保恒剤を含有させておくことが好ましい。

【0118】発色現像液には、発色現像主薬の酸化物のタール化防止剤として亜硫酸塩が使用される。亜硫酸塩は1リットル当たり0.01~0.05モルの範囲で使用することが好ましく、特に0.02~0.04モルの範囲が好ましい。補充液においては、これらの1.1~3倍の濃度で使用することが好ましい。

【0119】また、発色現像液のpHは9.8~11.0の範囲が好ましいが、特に10.0~10.5が好ましく、また補充液においては、これらの値から0.1~1.0の範囲で高い値に設定しておくことが好ましい。このようなpHを安定して維持するには、炭酸塩、リン酸塩、スルホサリチル酸塩、ホウ酸塩などの公知の緩衝剤が使用される。

【0120】発色現像液の補充量は、感光材料1m²当たり80~1300ミリリットルが好ましいが、環境汚濁負荷の低減の観点から、より少ない方が好ましく、具体的には80~600ミリリットル、更には80~400ミリリットルが好ましい。

【0121】発色現像液中の臭化物イオン濃度は、通常、1リットル当たり0.01~0.06モルであるが、感度を保持しつつカブリを抑制してディスクリミネーションを向上させ、かつ、粒状性を良好させる目的からは、1リットルあたり0.015~0.03モルに設定することが好ましい。臭化物イオン濃度をこのような範

囲に設定する場合に、補充液には下記の式で算出した臭化物イオンを含有させればよい。ただし、Cが負になる時は、補充液には臭化物イオンを含有させないことが好ましい。

$$【0122】C = A - W/V$$

C: 発色現像補充液中の臭化物イオン濃度(モル/リットル)

A: 目標とする発色現像液中の臭化物イオン濃度(モル/リットル)

10 W: 1m²の感光材料を発色現像した場合に、感光材料から発色現像液に溶出する臭化物イオンの量(モル)

V: 1m²の感光材料に対する発色現像補充液の補充量(リットル)

また、補充量を低減した場合や、高い臭化物イオン濃度に設定した場合、感度を高める方法として、1-フェニル-3-ピラゾリドンや1-フェニル-2-メチル-2-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンに代表されるピラゾリドン類や3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールに代表されるチオエーテル化合物などの現像促進剤を使用することも好ましい。

【0123】本発明における漂白能を有する処理液には、特開平4-125558号の第4頁左下欄16行~第7頁左下欄6行に記載された化合物や処理条件を適用することができる。

【0124】漂白剤は酸化還元電位が150mV以上のものが好ましいが、その具体例としては特開平5-72694号、同5-173312号に記載のものが好ましく、特に1,3-ジアミノプロパン四酢酸、特開平5-173312号第7頁の具体例1の化合物の第二鉄錯塩が好ましい。

【0125】また、漂白剤の生分解性を向上させるには、特開平4-251845号、同4-268552号、欧州特許第588,289号、同第591,934号、特開平6-208213号に記載の化合物第二鉄錯塩を漂白剤として使用することが好ましい。これらの漂白剤の濃度は、漂白能を有する液1リットル当たり0.05~0.3モルが好ましく、特に環境への排出量を低減する目的から、0.1モル~0.15モルで設計することが好ましい。また、漂白能を有する液が漂白液の場合は、1リットル当たり0.2モル~1モルの臭化物を含有させることが好ましく、特に0.3~0.8モルを含有させることが好ましい。

【0126】漂白能を有する液の補充液には、基本的に以下の式で算出される各成分の濃度を含有させる。これにより、母液中の濃度を一定に維持することができる。

$$【0127】C_a = C_r \times (V_1 + V_2) / V_1 + C_p$$

C_a: 補充液中の成分の濃度

C_r: 母液(処理タンク液)中の成分の濃度

C_p: 処理中に消費された成分の濃度

50 V₁: 1m²の感光材料に対する漂白能を有する補充液

の補充量（ミリリットル）

V_2 : 1 m^3 の感光材料による前浴からの持ち込み量（ミリリットル）

その他、漂白液にはpH緩衝剤を含有させることが好ましく、特にコハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸など、臭気の少ないジカルボン酸を含有させることが好ましい。また、特開昭53-95630号、RDNo. 17129、米国特許第3,893,858号に記載の公知の漂白促進剤を使用することも好ましい。

【0128】漂白液には、感光材料 1 m^3 あたなり50～1000ミリリットルの漂白補充液を補充することが好ましく、特に80～500ミリリットル、さらには100～300ミリリットルの補充をすることが好ましい。さらに漂白液にはエアレーションを行なうことが好ましい。

【0129】定着能を有する処理液については、特開平4-125558号の第7頁下欄10行～第8頁下欄19行に記載の化合物や処理条件を適用することができる。

【0130】特に、定着速度と保恒性を向上させるために、特開平6-301169の一般式（I）と（II）で表される化合物を、単独あるいは併用して定着能を有する処理液に含有させることが好ましい。またp-トルエンスルフィン酸塩をはじめ、特開平1-224762号に記載のスルフィン酸を使用することも、保恒性の向上の上で好ましい。

【0131】漂白能を有する液や定着能を有する液には、脱銀性の向上の観点からカチオンとしてアンモニウムを用いることが好ましいが、環境汚染低減の目的からは、アンモニウムを減少或いはゼロにする方が好ましい。

【0132】漂白、漂白定着、定着工程においては、特開平1-309059号に記載のジェット攪拌を行なうことが特に好ましい。

【0133】漂白定着また定着工程における補充液の補充量は、感光材料 1 m^3 あたり100～1000ミリリットルであり、好ましくは150～700ミリリットル、特に好ましくは200～600ミリリットルである。

【0134】漂白定着や定着工程には、各種の銀回収装置をインラインやオフラインで設置して銀を回収することが好ましい。インラインで設置することにより、液中の銀濃度を低減して処理できる結果、補充量を減少させることができる。また、オフラインで銀回収して残液を補充液として再利用することも好ましい。

【0135】漂白定着工程や定着工程は複数の処理タンクで構成することができ、各タンクはカスケード配管して多段向流方式にすることが好ましい。現像機の大きさとのバランスから、一般には2タンクカスケード構成が

効率的であり、前段のタンクと後段のタンクにおける処理時間の比は、0.5:1～1:0.5の範囲にすることが好ましく、特に0.8:1～1:0.8の範囲が好ましい。

【0136】漂白定着液や定着液には、保恒性の向上の観点から金属錯体になっていない遊離のキレート剤を存在させることが好ましいが、これらのキレート剤としては、漂白液に関して記載した生分解性キレート剤を使用することが好ましい。

10 【0137】水洗および安定化工程に関しては、上記の特開平4-125558号、第12頁右下欄6行～第13頁右下欄16行に記載の内容を好ましく適用することができる。特に、安定液にはホルムアルデヒドに代わって欧州特許第504,609号、同第519,190号に記載のアゾリルメチルアミン類や特開平4-362943号に記載のN-メチロールアゾール類を使用することや、マゼンタカブラーを二当量化してホルムアルデヒドなどの画像安定化剤を含まない界面活性剤の液にすることが、作業環境の保全の観点から好ましい。

20 【0138】また、感光材料に塗布された磁気記録層へのゴミの付着を軽減するには、特開平6-289559号に記載の安定液が好ましく使用できる。

【0139】水洗および安定液の補充量は、感光材料 1 m^3 あたなり80～1000ミリリットルが好ましく、特に100～500ミリリットル、さらには150～300ミリリットルが、水洗または安定化機能の確保と環境保全のための廃液減少の両面から好ましい範囲である。このような補充量で行なう処理においては、バクテリアや菌の繁殖防止のために、チアベンダゾール、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3オン、5-クロロ-2-メチルイソチアゾリン-3-オンのような公知の防黴剤やゲンタマイシンのような抗生物質、イオン交換樹脂等によって脱イオン処理した水を用いることが好ましい。脱イオン水と防黴剤や抗生物質は、併用することがより効果的である。

30 【0140】また、水洗または安定液タンク内の液は、特開平3-46652号、同3-53246号、同3-55542号、同3-121448号、同3-126030号に記載の逆浸透膜処理を行なって補充量を減少させることも好ましく、この場合の逆浸透膜は、低圧逆浸透膜であることが好ましい。

40 【0141】本発明における処理においては、発明協会公開技報、公技番号94-4992に開示された処理液の蒸発補正を実施することが特に好ましい。特に第2頁の（式-1）に基づいて、現像機設置環境の温度及び湿度情報を用いて補正する方法が好ましい。蒸発補正に使用する水は、水洗の補充タンクから採取することが好ましく、その場合は水洗補充水として脱イオン水を用いることが好ましい。

50 【0142】本発明に用いられる処理剤としては、上記

公開技報の第3頁右欄15行から第4頁左欄32行に記載のものが好ましい。また、これに用いる現像機としては、第3頁右欄の22行から28行に記載のフィルムプロセッサが好ましい。

【0143】本発明を実施するに好ましい処理剤、自動現像機、蒸発補正方式の具体例については、上記の公開技報の第5頁右欄11行から第7頁右欄最終行までに記載されている。

【0144】本発明に使用される処理剤の供給形態は、使用液状態の濃度または濃縮された形の液剤、あるいは顆粒、粉末、錠剤、ペースト状、乳液など、いかなる形態でもよい。このような処理剤の例として、特開昭63-17453号には低酸素透過性の容器に収納した液剤、特開平4-19655号、同4-230748号には真空包装した粉末あるいは顆粒、特開平4-221951号には水溶性ポリマーを含有させた顆粒、特開昭51-61837号、特開平6-102628号には錠剤、特表昭57-500485号にはペースト状の処理剤が開示されており、いずれも好ましく使用できるが、使用時の簡便性の面から、予め使用状態の濃度で調製してある液体を使用することが好ましい。

【0145】これらの処理剤を収納する容器には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどが、単独あるいは複合材料として使用される。これらは要求される酸素透過製のレベルに合わせて選択される。発色現像液などの酸化されやすい液に対しては、低酸素透過性の素材が好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレートやポリエチレンとナイロンの複合材料が好ましい。これらの材料は500~1500 μ mの厚さで、容器に使用され、酸素透過性を20ミリリットル/ $m^2 \cdot 24hrs \cdot atm$ 以下にすることが好ましい。

【0146】次に本発明に使用されるカラー反転フィルム用の処理液について説明する。

【0147】カラー反転フィルム用の処理については、アズテック有限会社発行の公知技術第6号(1991年4月1日)第1頁5行~第10頁5行、及び第15頁8行~第24頁2行に詳細に記載されており、その内容はいずれも好ましく適用することができる。

【0148】カラー反転フィルムの処理においては、画像安定化剤は調整浴か最終浴に含有される。このような画像安定化剤としては、ホルマリンのほかにホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム、N-メチロールアゾール類があげられるが、作業現場の観点からホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムかN-メチロールアゾール類が好ましく、N-メチロールアゾール類としては、特にN-メチロールトリアゾールが好ましい。また、カラーネガフィルムの処理において記載した発色現像液、漂白液、定着液、水洗水などに関する内容は、カラー反転フィルムの処理にも好ましく適用できる。

【0149】上記の内容を含む好ましいカラー反転フィルムの処理剤として、イーストマンコダック社のE-6処理剤及び富士写真フイルム(株)のCR-56処理剤をあげることができる。

【0150】本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD. No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No. 307105の879頁に記載されている。

【0151】次に本発明に好ましく用いられるポリエステル支持体について記すが、上記以外の感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。本発明に用いられるポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2,6-,1,5-,1,4-,及び2,7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノール等が挙げられる。この重合体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2,6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%~100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン-2,6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約5,000ないし200,000である。本発明で用い得るポリエステルのT_gは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

【0152】次にポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40℃以上T_g未満、より好ましくはT_g-20℃以上T_g未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し(例えばSnO₂やSb₂O₃等の導電性無機微粒子を塗布する)、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後(帯電防止剤、滑り剤等)、下塗り塗布後のどの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。

【0153】このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトバイピンク防止のため、三変化成製のDiarexin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料

を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0154】次に、本発明では支持体と感材構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。

【0155】次に下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量単を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンなど）、エビクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。SiO₂、TiO₂、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（0.01~10 μm）をマット剤として含有してもよい。

【0156】また本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。

【0157】帯電防止剤として最も好ましいものは、ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、SiO₂、MgO、BaO、MoO₃、V₂O₅の中から選ばれた少くとも1種の体積抵抗率が10⁷ Ω・cm以下、より好ましくは10⁴ Ω・cm以下である粒子サイズ0.001~1.0 μm結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物（Sb, P, B, In, S, Si, Cなど）の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感材への含有量としては、5~500 mg/m²が好ましく、特に好ましくは10~350 mg/m²である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は1/300~100/1が好ましく、より好ましくは1/100~100/5である。

【0158】本発明の感材には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径

5 mmのステンレス球に対し、60 cm/分で搬送した時の値を表す（25℃、60%RH）。この評価において相手材として感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。

【0159】本発明に使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【0160】本発明の感材にはマット剤が有る事が好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ（メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5（モル比））、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては0.8~10 μmが好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の0.9~1.1倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。又マット性を高めるために0.8 μm以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート（0.2 μm）、ポリ（メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1（モル比））、0.3 μm）、ポリスチレン粒子（0.25 μm）、コロイダルシリカ（0.03 μm）が挙げられる。

【0161】次に本発明で用いられるフィルムバトロネについて記す。本発明で使用されるバトロネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。

【0162】好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明のバトロネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることが出来る。これらの帯電防止されたバトロネは特開平1-312537、同1-312538に記載されている。特に25℃、25%RHでの抵抗が10¹² Ω以下が好ましい。通常プラスチックバトロネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。バトロネのサイズは現在135サイズのままでもよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの25 mmのカートリッジの径を22 mm以下とすることも有効である。バトロネのケースの容積は、30 cm³以下好ましくは25 cm³以下とすることが好ましい。バトロネおよびバトロネケ

ースに使用されるプラスチックの重量は5g～15gが好ましい。

【0163】更に本発明で用いられる、スプールを回転してフィルムを送り出すバトロネでもよい。またフィルム先端がバトロネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をバトロネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらは米国特許第4,834,306号、同第5,226,613号に開示されている。又、現像前のいわゆる生フィルムと現像済みの写真フィルムが同じ新バトロネに収納されていてもよいし、異なるバトロネでもよい。

【0164】本発明のカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム（以下、APSという）用カラーネガフィルムとしても好適であり、富士写真フィルム（株）（以下、富士フィルムという）製NEXIA A, NEXIA F, NEXIA H（順にISO 200/100/400）のようにフィルムをAPSフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げることができる。これらのAPS用カートリッジフィルムは富士フィルム製エビオン300Zに代表されるエビオンシリーズ等のAPS用カメラに装填して用いられる。また、本発明のカラー写真感光材料は、富士フィルム製フジカラー写真用ですーパースリムのようなレンズ付きフィルムにも好適である。

【0165】これらにより撮影されたフィルムは、ミニラボシステムでは次のような工程を経てプリントされる。

（1）受け付け（露光済みカートリッジフィルムをお客様からお預かり）

（2）デタッチ工程（カートリッジから、フィルムを現像工程用の中間カートリッジに移す）

（3）フィルム現像

（4）リアタッチ工程（現像済みのネガフィルムを、元のカートリッジに戻す）

（5）プリント（C, H, P 3タイプのプリントとインデックスプリントをカラーペーパー〔好ましくは富士フィルム製SUPER FA8〕に連続自動プリント）

（6）照合、出荷（カートリッジとインデックスプリントを1Dナンバーで照合し、プリントとともに出荷）

これらのシステムとしては、富士フィルムのミニラボチャンピオンスーパーFA-298/FA-278/FA-258/FA-238が好ましい。フィルムプロセッサとしてはFP922AL/FP562B/FP562BL/FP362B/FP3622BLが挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCN-16Lである。プリンタープロセッサとしては、PP3008AR/PP3008A/PP1828AR/PP1828A/PP1258AR/PP1258A/PP728AR/PP728Aが挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCP-47Lである。デタッチ工程で用いるデタッチャー、リアタッチ工程で用いるリアタッチャーはそれぞれ富士フィルムのDT200/DT100及びAT200/AT100が好ましい。

【0166】APSシステムは、富士フィルムのデジタルイメージワークステーションAladdin 1000を中心とするフォトジョイスシステムにより楽しむこともできる。たとえば、Aladdin 1000に現像済みのAPSカートリッジフィルムを直接装填したり、ネガフィルム、ポジフィルム、プリントの画像情報を、35mmフィルムスキャナーFE-550やフラットヘッドスキャナーFE-550を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工、編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラープリント方式によるデジタルカラープリンターNC-550ALやレーザー露光熱現像転写方式のビクトログラフィー3000によって、また、Aladdin 1000は、デジタル情報を直接フロッピーディスクやZip ディスクに、もしくはCDライターを介してCD-R(Compact Disc Recordable)に出力することもできる。

【0167】一方、家庭では、現像済みAPSカートリッジフィルムを富士フィルム製フォトプレーヤーAP-1に装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、富士フィルム製フォトスキャナーAS-1に装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フィルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フィルム製フォトビジョンFV-10/FV-5が利用できる。更に、フロッピーディスク、ZIP ディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、富士フィルムのアプリケーションソフト フォトファクトリーを用いてパソコン上でさまざまな加工して楽しむことができる。パソコンから高画質なプリントを出力するには、光定着型感熱カラープリント方式の富士フィルム製デジタルカラープリンターNC-2/NC-2Dが好適である。

【0168】現像済みのAPSカートリッジフィルムを収納するには、フジカラーポケットアルバムAP-5ポップL、AP-1ポップL、AP-1ポップKG又はカートリッジファイル16が好ましい。

【0169】

【実施例1】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、もちろん本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

（1）乳剤（Em-101）の調製

臭化カリウム6.5g、平均分子量15000の不活性ゼラチン28gを蒸留水3.5リットルに溶かした水溶液をよく攪拌しながら、これにダブルジェット法により、14%の臭化カリウム水溶液と20%の硝酸銀水溶液とを一定流量で1分間にわたって50℃、pBr1.0において加えた（この添加で全銀量の2.4%を消費した）。

【0170】酸化処理ゼラチン水溶液（15%、340cc）を加え、55℃において攪拌した後、20%の硝酸銀水溶液をpBrが1.2に達するまで一定流量で加

えた(この添加②で全銀量の4.0%を消費した)。20%のヨウ臭化カリウム溶液($\text{KBr}_{1-x}\text{I}_x$: $x=0.04$)及び33%の硝酸銀水溶液をダブルジェット法により43分間にわたって加えた(この添加③で全銀量の50%を消費した)。8.3gのヨウ化カリウムを含む水溶液を添加し、さらに0.001/重量%のK, IrCl。水溶液14.5mlを添加し、20%の臭化カリウム溶液および33%の硝酸銀水溶液をダブルジェット法により30分間にわたって加えた(この添加④で全銀量の33.6%を消費した)。さらに20%のヨウ臭化カリウム溶液($\text{KBr}_{1-x}\text{I}_x$: $x=0.05$)および33%の硝酸銀水溶液をダブルジェット法により10分間にわたって加えた(この添加⑤で全銀量の10%を消費した)。この乳剤に使用した硝酸銀量は425gであった。次いで通常のプロセスレーション法により脱塩後40℃でpAg8.2、pH5.8に調整した。平均アスペクト比9.0、変動係数18%、球相当直径0.85 μm である平板状沃臭化銀乳剤(E_m-①)を調製した。液体N₂、温度での200kV透過型電子顕微鏡による観察から1粒子当たり平均10本以上の転位線が平板状粒子の外周近傍に存在した。また、ESCAによる表面ヨード含有率の測定結果は5.5%であった。

[0171]このようにして作製した乳剤(E_m-①)に後掲の増感色素ExS-1($2.3 \times 10^{-4} \text{mol/mol Ag}$)、ExS-2($2.3 \times 10^{-4} \text{mol/mol Ag}$)、ExS-3($3.1 \times 10^{-4} \text{mol/mol Ag}$)を添加した後、チオ硫酸ナトリウムと塩化金酸と、N,N-ジメチルセレン尿素とチオシアン酸カリウムを用いて最適に金-セレン-硫黄増感を施した。これを乳剤(E_m-101)とする。

(2) 乳剤(E_m-102)の調製

乳剤(E_m-101)において、添加③の直前に二酸化チオ尿素を 1.3×10^{-3} モル/モルAg添加し、さらに添加⑤の直前にエチルチオスルホン酸ナトリウムを 2.8×10^{-4} 添加して、ホールトラップゾーンを粒子内部に形成した。透過型電子顕微鏡による観察から1粒子当たり平均10本以上の転位線が平板状粒子の外周近傍に存在した。

(3) 乳剤(E_m-103)の調製

乳剤(E_m-101)において、増感色素添加後にNaCl水溶液を添加し、その後ホスト乳剤に対して1モル%相当の硝酸銀水溶液を添加して塩化銀エビタキシャルをホスト平板粒子のコーナーに配置した。透過型電子顕微鏡による観察から1粒子当たり平均10本以上の転位線が平板状粒子の外周近傍に存在した。

(4) 乳剤(E_m-104)の調製

乳剤(E_m-102)において、増感色素添加後にNaCl水溶液を添加し、その後ホスト乳剤に対して1モル%相当の硝酸銀水溶液を添加して塩化銀エビタキシャル

をホスト平板粒子のコーナーに配置した。ホールトラップゾーンは粒子内部に形成されている。透過型電子顕微鏡による観察から1粒子当たり平均10本以上の転位線が平板状粒子の外周近傍に存在した。

(5) 乳剤(E_m-105)の調製

乳剤(E_m-104)において、増感色素の添加量を90%に減量して、塩化銀エビタキシャルをホスト粒子エッジに形成したのち、減量した増感色素を添加した。ホールトラップゾーンは粒子内部に形成されている。透過型電子顕微鏡による観察から1粒子当たり平均10本以上の転位線が平板状粒子の外周近傍に存在した。

(6) 乳剤(E_m-106)の調製

乳剤(E_m-104)において、増感色素の添加と塩化銀を形成の順序を入れ替えて、塩化銀形成後増感色素を添加した。このとき塩化銀エビタキシャルはホスト粒子表面上にあった。ホールトラップゾーンは粒子内部に形成されている。透過型電子顕微鏡による観察から1粒子当たり平均10本以上の転位線が平板状粒子の外周近傍に存在した。

(7) 乳剤(E_m-107)の調製

乳剤(E_m-104)において、添加⑤の20%のヨウ臭化カリウム溶液($\text{KBr}_{1-x}\text{I}_x$: $x=0.05$)を $x=0.03$ に変更した。ESCAによる表面ヨード含有率の測定では4.0モル%であった。ホールトラップゾーンは粒子内部に形成され、かつ塩化銀エビタキシャルはホスト平板粒子のコーナーに配置された。透過型電子顕微鏡による観察から1粒子当たり平均10本以上の転位線が平板状粒子の外周近傍に存在した。

(8) 乳剤(E_m-108)の調製

乳剤(E_m-107)において、二酸化チオ尿素の添加を添加⑤の直前とし、エチルチオスルホン酸の添加を添加⑤の終了後とした。ホールトラップゾーンは粒子表面に形成され、かつ塩化銀エビタキシャルはホスト平板粒子のコーナーに配置された。透過型電子顕微鏡による観察から1粒子当たり平均10本以上の転位線が平板状粒子の外周近傍に存在した。

(9) 乳剤(E_m-109)の調製

乳剤(E_m-104)において、二酸化チオ尿素の添加を添加⑤の直前とし、エチルチオスルホン酸の添加を添加⑤の終了後とした。ホールトラップゾーンは粒子表面に形成され、かつ塩化銀エビタキシャルはホスト平板粒子のコーナーに配置された。透過型電子顕微鏡による観察から1粒子当たり平均10本以上の転位線が平板状粒子の外周近傍に存在した。

(10) 乳剤(E_m-110)の調製

乳剤(E_m-104)において、添加⑤の20%のヨウ臭化カリウム溶液($\text{KBr}_{1-x}\text{I}_x$: $x=0.05$)を $x=0.20$ に変更した。ESCAによる表面ヨード含有率の測定では22モル%であった。ホールトラップゾーンは粒子内部に形成され、かつ塩化銀エビタキシャル

はホスト平板粒子のコーナーに配置された。透過型電子顕微鏡による観察から1粒子当たり平均10本以上の転位線が平板状粒子の外周近傍に存在した。

(11) 乳剤(Em-111)の調製

乳剤(Em-104)において、添加③のpBrを調節して平均アスペクト比7.2の乳剤を調製した。ホールトラップゾーンは粒子内部に形成され、かつ塩化銀エビタキシャルはホスト平板粒子のコーナーに配置された。透過型電子顕微鏡による観察から1粒子当たり平均10本以上の転位線が平板状粒子の外周近傍に存在した。

(12) 乳剤(Em-112)の調製

乳剤(Em-104)において、添加③のpBrを調節して平均アスペクト比5.0の乳剤を調製した。ホールトラップゾーンは粒子内部に形成され、かつ塩化銀エビタキシャルはホスト平板粒子のコーナーに配置された。透過型電子顕微鏡による観察から1粒子当たり平均10本以上の転位線が平板状粒子の外周近傍に存在した。

(13) 乳剤(Em-113)の調製

乳剤(Em-104)において、添加⑤の2.0%のヨウ臭化カリウム溶液($\text{KBr}_{1-x}\text{I}_x$: $x=0.05$)を20 $x=0.10$ に変更した。ESCAによる表面ヨード含有率の測定では12.0モル%であった。ホールトラップゾーンは粒子内部に形成され、かつ塩化銀エビタキシャルはホスト平板粒子のコーナーに配置された。透過型電子顕微鏡による観察から1粒子当たり平均10本以上の転位線が平板状粒子の外周近傍に存在した。

(14) 乳剤(Em-114)の調製

乳剤(Em-104)において、添加⑤の2.0%のヨウ臭化カリウム溶液($\text{KBr}_{1-x}\text{I}_x$: $x=0.05$)を30 $x=0.15$ に変更した。ESCAによる表面ヨード含有率の測定では18.0モル%であった。ホールトラップゾーンは粒子内部に形成され、かつ塩化銀エビタキシャルはホスト平板粒子のコーナーに配置された。透過型電子顕微鏡による観察から1粒子当たり平均10本以上の転位線が平板状粒子の外周近傍に存在した。

(15) 乳剤(Em-115)の調製

乳剤(Em-107)において、二酸化チオ尿素とエチルチオスルホン酸の添加を行わなかった。ESCAによる表面ヨード含有率の測定では4.0モル%であった。塩化銀エビタキシャルはホスト平板粒子のコーナーに配置された。透過型電子顕微鏡による観察から1粒子当たり平均10本以上の転位線が平板状粒子の外周近傍に存在した。

ExC: シアンカプラー
ExM: マゼンタカプラー
ExY: イエローカプラー
ExS: 増感色素

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。
※ 第1層(ハレーション防止層)

* (16) 乳剤(Em-116)の調製

乳剤(Em-115)において、増感色素添加後の硝酸銀水溶液と塩化ナトリウム水溶液の添加を行わなかった。透過型電子顕微鏡による観察から1粒子当たり平均10本以上の転位線が平板状粒子の外周近傍に存在した。

(17) 乳剤(Em-117)の調製

乳剤(Em-116)において、8.3gのヨウ化カリウムの添加を除去し、添加④の臭化カリウム溶液に同量のヨウ化カリウムを添加した。このようにして作られた乳剤を透過型電子顕微鏡で観察したところ、転位は観察されなかった。

(18) 乳剤(Em-118)の調製

乳剤(Em-107)においてエチルチオスルホン酸の添加位置を添加⑤の終了後に変更した。ESCAによる表面ヨード含有率の測定では4.0モル%であった。ホールトラップゾーンは粒子内部及び表面に形成され、かつ塩化銀エビタキシャルはホスト平板粒子のコーナーに配置された。透過型電子顕微鏡による観察から1粒子当たり平均10本以上の転位線が平板状粒子の外周近傍に存在した。

(19) 乳剤(Em-119)の調製

乳剤(Em-104)においてゼラチン量、pBrを適宜変更して、平均アスペクト比40の乳剤を作製した。ホールトラップゾーンは粒子内部に形成され、かつ塩化銀エビタキシャルはホスト平板粒子のコーナーに配置された。透過型電子顕微鏡による観察から1粒子当たり平均10本以上の転位線が平板状粒子の外周近傍に存在した。

(20) 乳剤(Em-120)の調製

乳剤(Em-119)においてゼラチン量、pBrを適宜変更して、平均アスペクト比50の乳剤を作製した。ホールトラップゾーンを粒子内部に形成し、かつ塩化銀エビタキシャルをホスト平板粒子のコーナーに配置した。透過型電子顕微鏡による観察から1粒子当たり平均10本以上の転位線が平板状粒子の外周近傍に存在した。

【0172】下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布し、多層カラー感光材料の試料101~試料120を作製した。該試料101~試料120の第5層にそれぞれ上記乳剤(Em-101~Em-120)を使用した。

【0173】(感光層組成)各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている:

* UV: 紫外線吸収剤
HBS: 高沸点有機溶剤
H: ゼラチン硬化剤

※す。ただし、増感色素については同一層のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

43	44
黒色コロイド銀	銀 0.09
ゼラチン	1.60
ExM-1	0.12
ExF-1	2.0×10^{-3}
固体分散染料ExF-2	0.030
固体分散染料ExF-3	0.040
HBS-1	0.15
HBS-2	0.02
第2層(中間層)	
沃臭化銀乳剤M	銀 0.065
ExC-2	0.04
ポリエチルアクリレートラテックス	0.20
ゼラチン	1.04
第3層(低感度赤感乳剤層)	
沃臭化銀乳剤A	銀 0.25
沃臭化銀乳剤B	銀 0.25
ExS-1	6.9×10^{-3}
ExS-2	1.8×10^{-3}
ExS-3	3.1×10^{-4}
ExC-1	0.17
ExC-3	0.030
ExC-4	0.10
ExC-5	0.020
ExC-6	0.010
Cpd-2	0.025
HBS-1	0.10
ゼラチン	0.87
第4層(中感度赤感乳剤層)	
沃臭化銀乳剤C	銀 0.68
ExS-1	3.5×10^{-4}
ExS-2	1.6×10^{-3}
ExS-3	5.1×10^{-4}
ExC-1	0.13
ExC-2	0.060
ExC-3	0.0070
ExC-4	0.090
ExC-5	0.015
ExC-6	0.0070
Cpd-2	0.023
HBS-1	0.10
ゼラチン	0.75
第5層(高感度赤感乳剤層)	
表1に示す乳剤	銀 1.44
ExC-1	0.10
ExC-3	0.045
ExC-6	0.020
ExC-7	0.010
Cpd-2	0.050
HBS-1	0.22
HBS-2	0.050

45	46
ゼラチン	1.10
第6層(中間層)	
Cpd-1	0.090
固体分散染料ExF-4	0.030
HBS-1	0.050
ポリエチルアクリレートラテックス	0.15
ゼラチン	1.10
第7層(低感度緑感乳剤層)	
沃臭化銀乳剤E	銀 0.15
沃臭化銀乳剤F	銀 0.10
沃臭化銀乳剤G	銀 0.10
ExS-4	3.0×10^{-4}
ExS-5	2.1×10^{-4}
ExS-6	8.0×10^{-4}
ExM-2	0.33
ExM-3	0.086
ExY-1	0.015
HBS-1	0.30
HBS-3	0.010
ゼラチン	0.73
第8層(中感度緑感乳剤層)	
沃臭化銀乳剤H	銀 0.83
ExS-4	3.2×10^{-4}
ExS-5	2.2×10^{-4}
ExS-6	8.4×10^{-4}
ExC-8	0.010
ExM-2	0.10
ExM-3	0.025
ExY-1	0.018
ExY-4	0.010
ExY-5	0.040
HBS-1	0.13
HBS-3	4.0×10^{-3}
ゼラチン	0.80
第9層(高感度緑感乳剤層)	
沃臭化銀乳剤I	銀 1.22
ExS-4	8.8×10^{-5}
ExS-5	4.6×10^{-5}
ExS-6	3.4×10^{-4}
ExC-1	0.010
ExM-1	0.020
ExM-4	0.025
ExM-5	0.040
Cpd-3	0.040
HBS-1	0.25
ポリエチルアクリレートラテックス	0.15
ゼラチン	1.33
第10層(イエローフィルター層)	
黄色コロイド銀	銀 0.015
Cpd-1	0.16

47		48
固体分散染料E x F - 5		0.060
固体分散染料E x F - 6		0.060
油溶性染料E x F - 7		0.010
HBS - 1		0.60
ゼラチン		0.60
第11層(低感度青感乳剤層)		
沃臭化銀乳剤J	銀	0.08
沃臭化銀乳剤K	銀	0.08
E x S - 7		8.6×10^{-4}
E x C - 8		7.0×10^{-3}
E x Y - 1		0.050
E x Y - 2		0.22
E x Y - 3		0.50
E x Y - 4		0.020
C p d - 2		0.10
C p d - 3		4.0×10^{-3}
HBS - 1		0.28
ゼラチン		1.20
第12層(高感度青感乳剤層)		
沃臭化銀乳剤L	銀	1.05
E x S - 7		4.3×10^{-4}
E x Y - 2		0.10
E x Y - 3		0.10
E x Y - 4		0.010
C p d - 2		0.10
C p d - 3		1.0×10^{-3}
HBS - 1		0.070
ゼラチン		0.70
第13層(第1保護層)		
UV - 1		0.19
UV - 2		0.075
UV - 3		0.065
HBS - 1		5.0×10^{-3}
HBS - 4		5.0×10^{-3}
ゼラチン		1.8
第14層(第2保護層)		
沃臭化銀乳剤M	銀	0.10
H - 1		0.40
B - 1 (直径1.7 μ m)		5.0×10^{-3}
B - 2 (直径1.7 μ m)		0.15
B - 3		0.05
S - 1		0.20
ゼラチン		0.70

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W - 1ないしW - 3、B - 4ないしB - 6、F - 1ないしF - 17及び、鉄塩、鉛塩、金塩、堇青塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【0174】各試料の作製に用いた乳剤A～C、E～Mの平均AgI含量及び粒子サイズを下記表1に示す。

【0175】

【表1】

表 1

	平均AgI 含量(%)	粒子間AgI 含量に係る 変動係数(%)	平均粒径 球相当径 (μm)	粒径に係る 変動係数 (%)	投影面径 円相当径 (μm)	直径/ 厚み比
乳剤A	1.7	10	0.46	15	0.56	5.5
B	3.5	7	0.57	20	0.78	4.0
C	8.9	18	0.66	17	0.87	5.8
E	1.7	10	0.46	15	0.56	5.5
F	3.5	15	0.57	13	0.78	4.0
G	8.8	13	0.61	17	0.77	4.4
H	8.8	25	0.61	23	0.77	4.4
I	8.9	18	0.84	18	1.03	3.7
J	1.7	10	0.46	15	0.50	4.2
K	8.8	15	0.64	19	0.85	5.2
L	14.0	18	1.28	19	1.46	3.5
M	1.0	—	0.07	15	—	1

表1において、

(1) 乳剤A～C、E～Lは特開平2-191938号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

【0176】(2) 乳剤A～C、E～Lは特開平3-237450号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムが存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

【0177】(3) 平板状粒子の調製には特開平1-158426号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

【0178】(4) 平板状粒子には特開平3-237450号に記載されているような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察されている。

【0179】(5) 乳剤Lは特開昭60-143331号に記載されている内部高ヨードコアを含有する二重構造粒子である。

【0180】有機固体分散染料の分散物の調製

下記、ExF-2を次の方法で分散した。即ち、水21.7ミリリットル及び5%水溶液のp-オクチルフェ

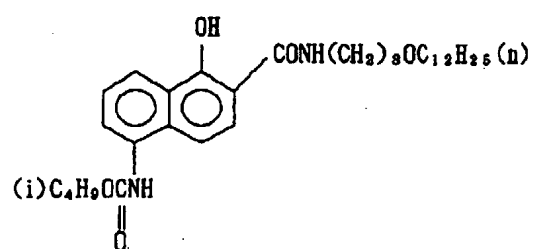
20 ノキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ3ミリリットル並びに5%水溶液のp-オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル(重合度10)0.5gとを700ミリリットルのポケットミルに入れ、染料ExF-2を5.0gと酸化ジルコニウムビーズ(直径1mm)500ミリリットルを添加して内容物を2時間分散した。この分散には中央工機製のB0型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、12.5%ゼラチン水溶液8gを添加し、ビーズを濾過して除き、染料のゼラチン分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は0.44 μm であった。

30 【0181】同様にして、ExF-3、ExF-4及びExF-6の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、0.24 μm 、0.45 μm 、0.52 μm であった。ExF-5は欧州特許第549,489A号の実施例1に記載の微小析出(Microprecipitation)分散方法により分散した。平均粒径は0.06 μm であった。

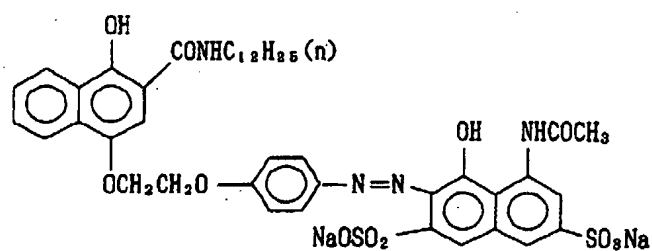
【0182】

【化11】

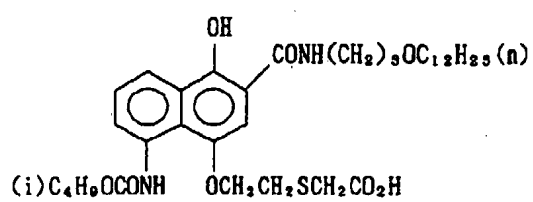
Ex C-1



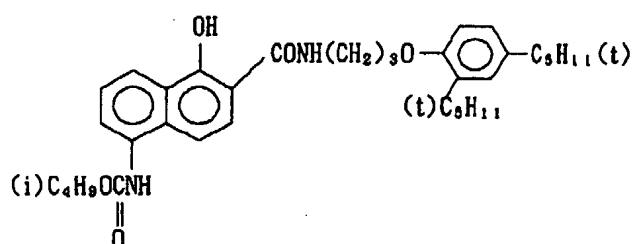
Ex C-2



Ex C-3

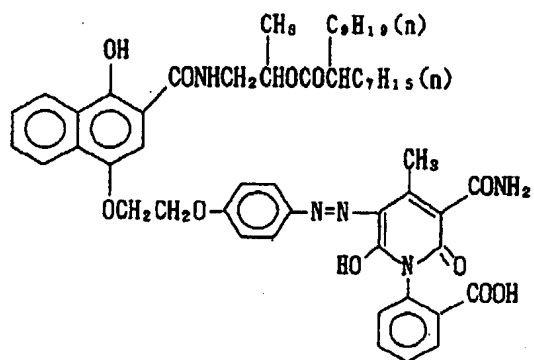


Ex C-4

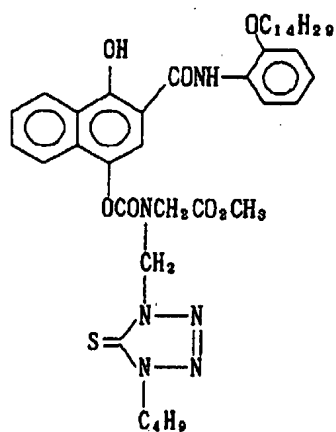


53
Ex C-5

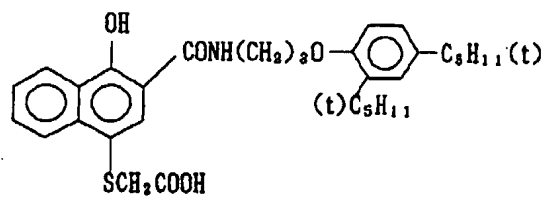
54



Ex C-6

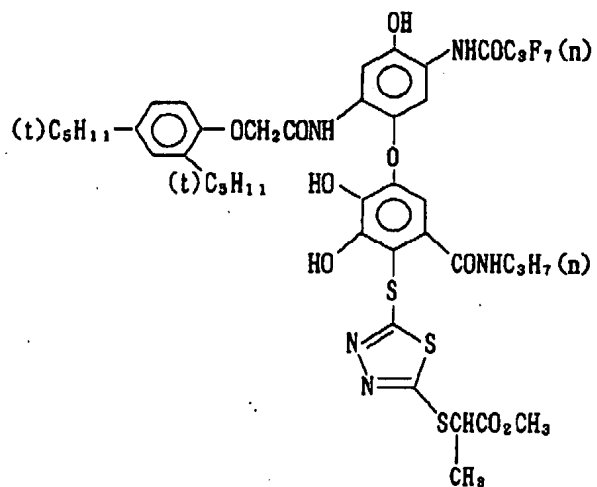


Ex C-7

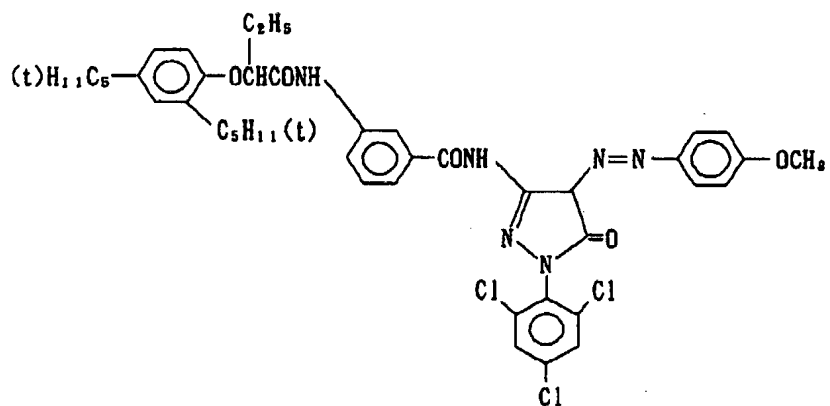


[0184]

[化13]



E x M - 1



[0 1 8 5.]

【化14】

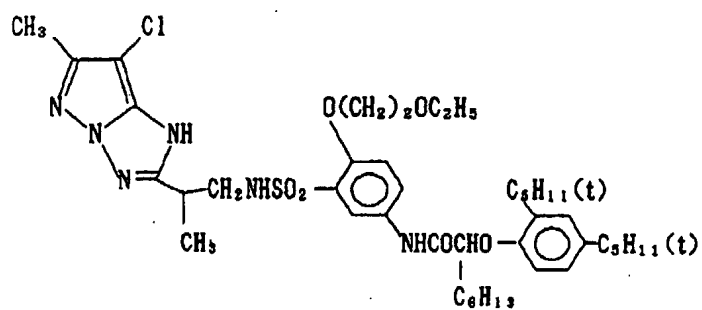
n = 50
m = 25
m' = 25
mol. wt. 約20,000

CCCCCc1ccc(cc1)C(=O)Nc2ccc(cc2)Nc3c[nH]c(=O)n3c4cc(Cl)c(Cl)c(Cl)c4N=Nc5ccc(cc5)C(=O)OCC

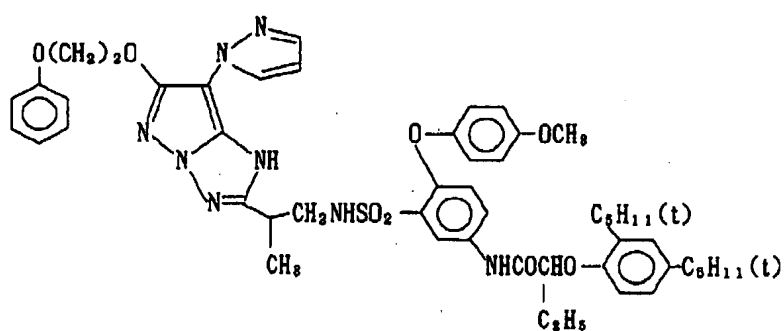
【化15】

59

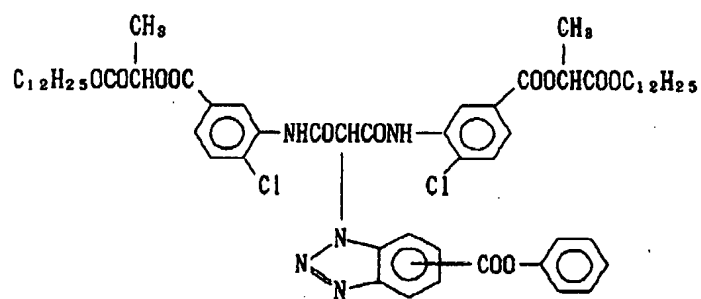
ExM-4



ExM-5



ExY-1

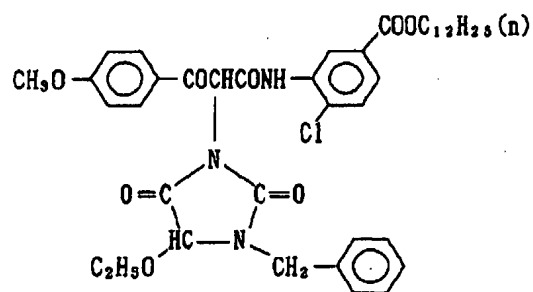


【0187】

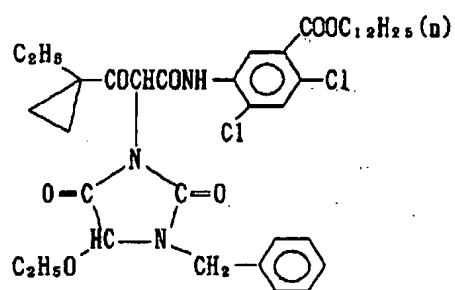
【化16】

61
ExY-2

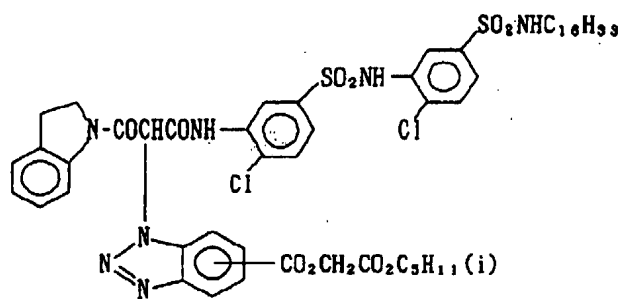
62



ExY-3



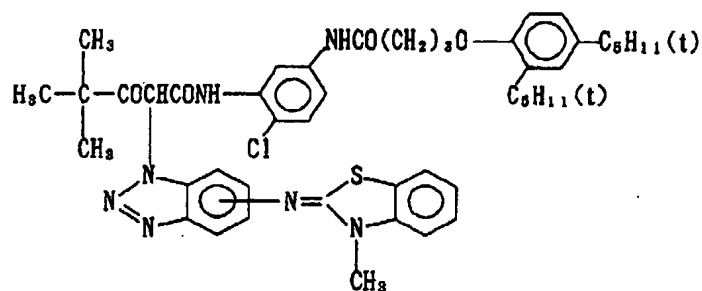
ExY-4



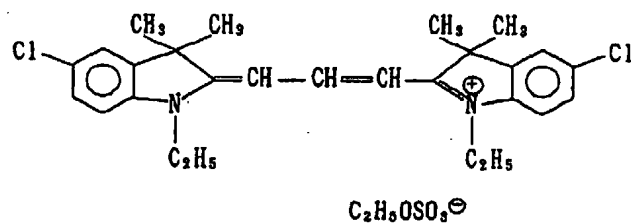
[0188]

[化17]

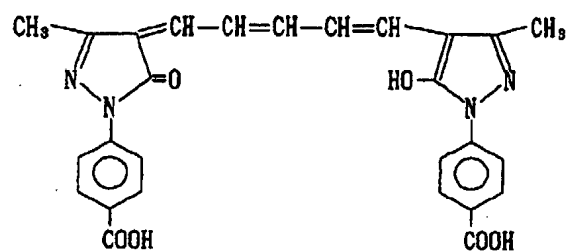
E x Y - 5



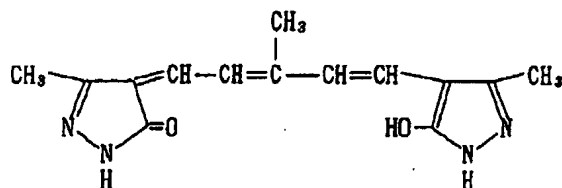
E x F - 1



E x F - 2



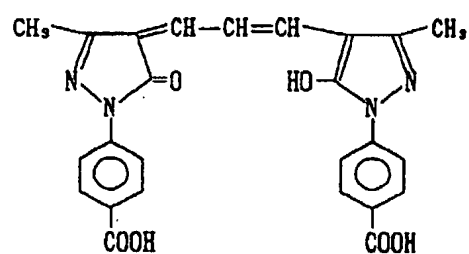
E x F - 3



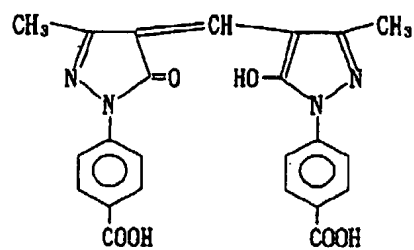
【0189】

【化18】

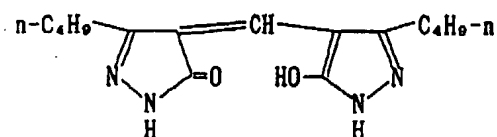
65
Ex F-4



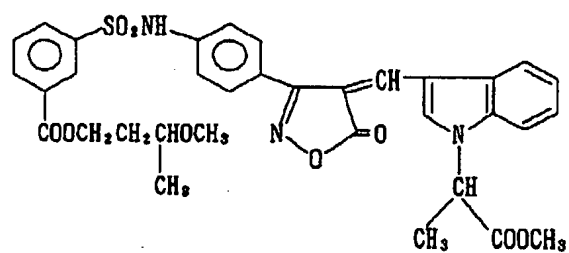
Ex F-5



Ex F-6



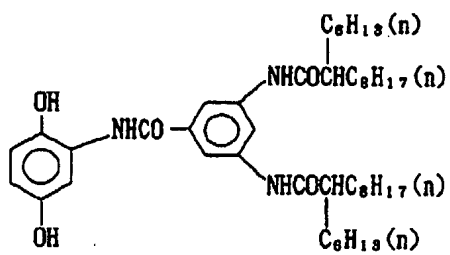
Ex F-7



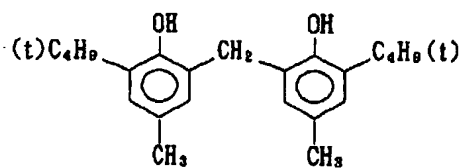
[0190]

[化19]

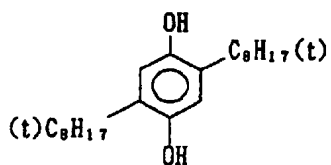
C p d - 1



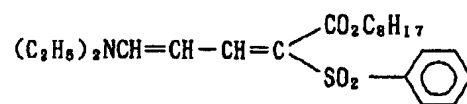
C p d - 2



C p d - 3



U V - 1

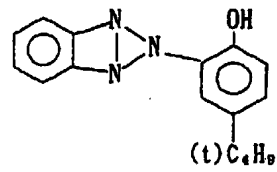


【0191】

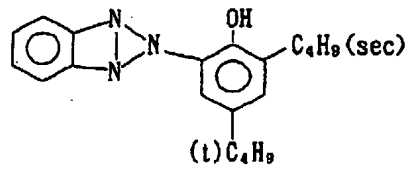
【化20】

69
UV-2

70

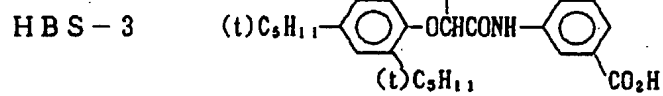


UV-3



HBS-1 トリクレジルホスフェート

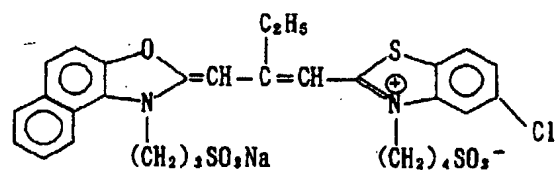
HBS-2 ジ-n-ブチルフタレート



HBS-4 トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート

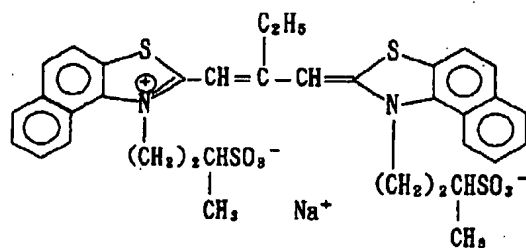
71

Ex S-1

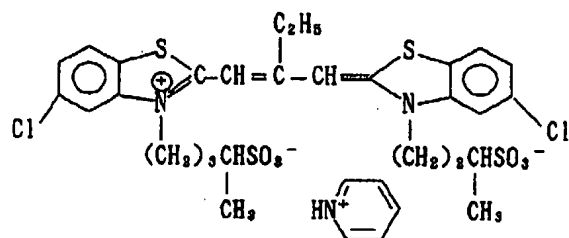


72

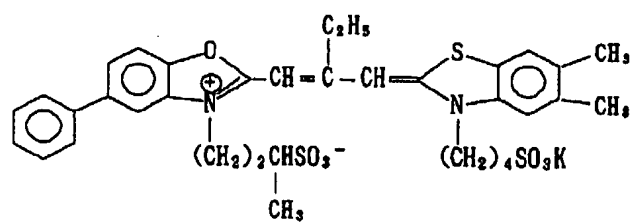
Ex S-2



Ex S-3



Ex S-4

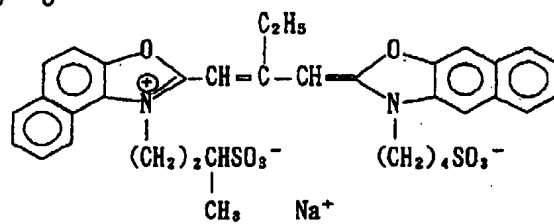


[0193]

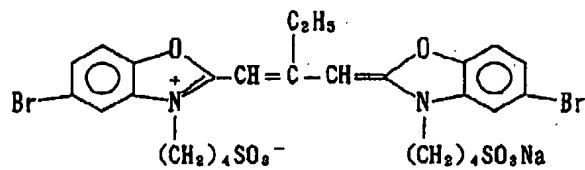
〔化22〕

73
Ex S-5

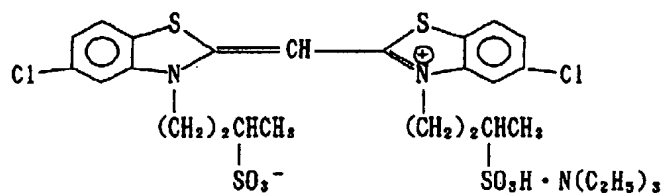
74



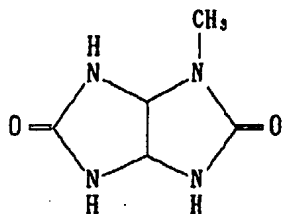
Ex S-6



Ex S-7



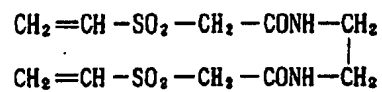
S-1



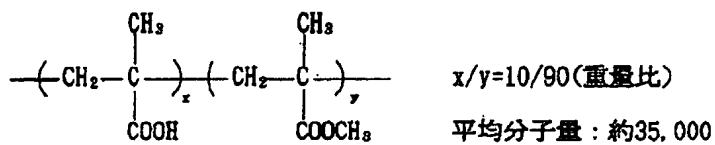
[0194]

[化23]

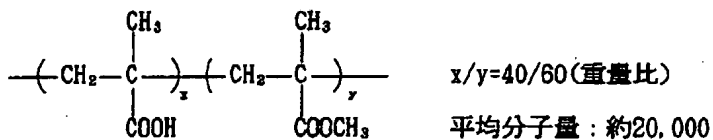
H-1



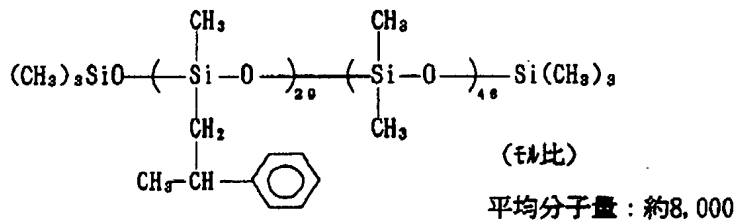
B-1



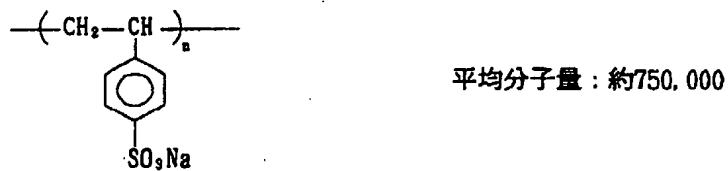
B-2

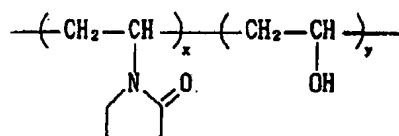


B-3



B-4

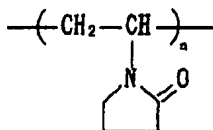


B-5⁷⁷

x/y=70/30(重量比)

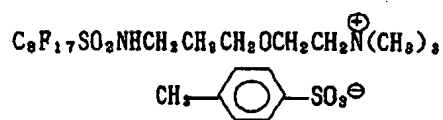
平均分子量：約17,000

B-6

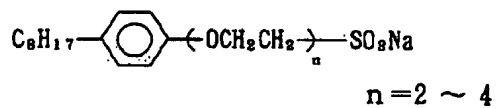


平均分子量：約10,000

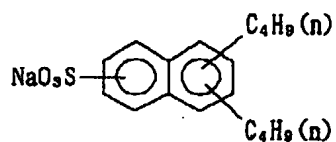
W-1

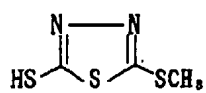


W-2

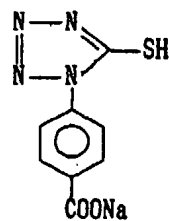


W-3

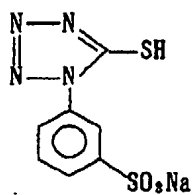


79
F-1

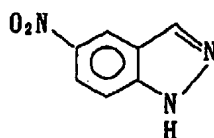
F-2



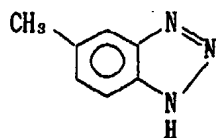
F-3



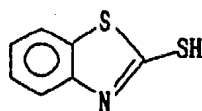
F-4



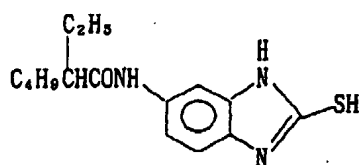
F-5



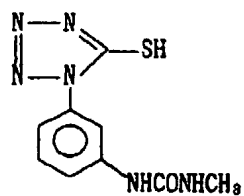
F-6



F-7



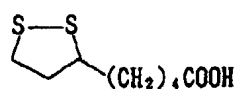
F-8



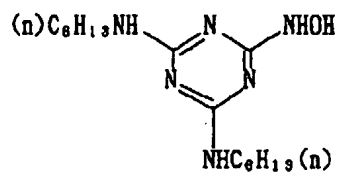
[0197]

[化26]

81
F-9

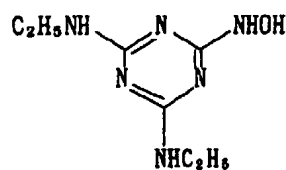


F-10

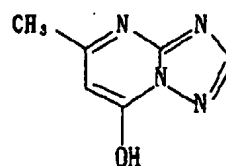


82

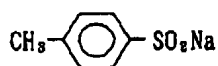
F-11



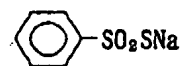
F-12



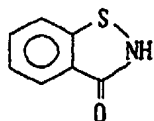
F-13



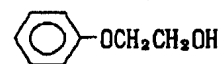
F-14



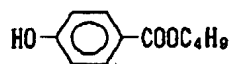
F-15



F-16



F-17



このようにして作製した試料101~119に色温度4 *た。

800' Kで連続ウェッジを通して1/100秒間セン 【0198】 処理方法を以下に示す。

シトメトリー用露光を与え、次のカラー現像処理を行*40 【0199】

処理方法

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分15秒	38℃	33ml	20リットル
漂白	6分30秒	38℃	25ml	40リットル
水洗	2分10秒	24℃	1200ml	20リットル
定着	4分20秒	38℃	25ml	30リットル
水洗(1)	1分05秒	24℃	(2)~(1)への向流配管方式	10リットル
水洗(2)	1分00秒	24℃	1200ml	10リットル
水洗(3)	1分05秒	38℃	25ml	10リットル

乾燥 4分20秒 55℃

*補充量は35mm巾1m長さ当たり

次に処理液の組成を記す。

* * 【0200】

(発色現像液)

	母液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0	1.1
1-ヒドロキシエチリデン-	3.0	3.2
1, 1-ジホスホン酸		
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.4
炭酸カリウム	30.0	37.0
臭化カリウム	1.4	0.7
ヨウ化カリウム	1.5mg	-
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	2.8
4-[N-エチル-N-β-	4.5	5.5
ヒドロキシエチルアミノ]-		
2-メチルアニリン硫酸塩		
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH	10.05	10.10

(漂白液)

	母液 (g)	補充液 (g)
エチレンジアミン四酢酸第二	100.0	120.0
鉄ナトリウム三水塩		
エチレンジアモン四酢酸二ナ	10.0	11.0
トリウム塩		
臭化アンモニウム	140.0	160.0
硝酸アンモニウム	30.0	35.0
アンモニア水 (27%)	6.5ml	4.0ml
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH	6.0	5.7

(定着液)

	母液 (g)	補充液 (g)
エチレンジアミン四酢酸	0.5	0.7
ナトリウム塩		
亜硫酸ナトリウム	7.0	8.0
重亜硫酸ナトリウム	5.0	5.5
チオ硫酸アンモニウム水溶液	170.0ml	200.0ml
(70%)		
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH	6.7	6.6

(安定液)

	母液 (g)	補充液 (g)
ホルマリン (37%)	2.0ml	3.0ml
ポリオキシエチレン-p-モノ	0.3	0.45
ノニルフェニルエーテル		
(平均重合度10)		
エチレンジアミン四酢酸二	0.05	0.08
ナトリウム塩		
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH	5.8-8.0	5.8-8.0

処理済の試料の濃度判定を行った。

50 【0201】 感度は各サンプルのシアン発色の光学濃度

がかぶりよりも0.2だけ高くなるのに要する露光量を $E_{101} \sim E_{111}$ とした時、 $100 \times [\log (E_{101} / E_x) + 1]$ という値で示した。 E_x は E_{101} から E_{111} を表す。すなわち、試料103の感度は100であり、試料103に対して感度が2倍(露光量が1/2)の試料は130となる。

【0202】保存性の評価は、未露光のフィルムを温度*

*40℃、相対湿度60%で30日保存した後に同様な露光、現像処理した後に、感度を測定することにより行った。

【0203】このようにして得られた結果を下記表2に示す。

【0204】

【表2】

表 2

試料 No.	第5層 の乳剤	平均 アスペクト比	ホールドラップゾーンの 表面ヨード	ホールドラップゾーンの 位置	エピタキシー の位置	塗布直後 の感度	1ヶ月保存 後の感度	
101	Em-101	9.0	5.5	なし	なし	80	82	比較例
102	Em-102	9.0	5.5	内部	なし	90	88	比較例
103	Em-103	9.0	5.5	なし	コーナー	100	102	比較例
104	Em-104	9.0	5.5	内部	コーナー	150	148	本発明
105	Em-105	9.0	5.5	内部	エッジ	140	139	本発明
106	Em-106	9.0	5.5	内部	面	120	120	本発明
107	Em-107	9.0	4.0	内部	コーナー	120	120	本発明
108	Em-108	9.0	4.0	表面	コーナー	150	122	本発明
109	Em-109	9.0	5.5	表面	コーナー	150	125	本発明
110	Em-110	9.0	22.0	内部	コーナー	110	110	比較例
111	Em-111	7.2	5.5	内部	コーナー	140	138	本発明
112	Em-112	5.0	5.5	内部	コーナー	130	129	本発明
113	Em-113	9.0	12.0	内部	コーナー	150	145	本発明
114	Em-114	9.0	18.0	内部	コーナー	130	125	本発明
115	Em-115	9.0	4.0	なし	コーナー	100	102	比較例
116	Em-116	9.0	4.0	なし	なし	97	100	比較例
117	Em-117	9.0	4.0	なし	なし	70	72	比較例(転位なし)
118	Em-118	9.0	4.0	表面+内部	コーナー	150	120	本発明
119	Em-119	4.0	5.5	内部	コーナー	120	118	本発明
120	Em-120	5.0	5.5	内部	コーナー	110	107	本発明

上記表2に示される結果から明らかなように、試料101に対してホールドラップゾーンのみを有する試料102は感度で10高感であり、試料101に対して塩化銀エピタキシーのみを有する試料103は感度で20高感であったのに対し、試料101に対してホールドラップゾーンと塩化銀エピタキシーの双方を有する試料104は感度で70高感であり、試料102、103から予想される感度上昇(30=10+20)よりもはるかに大きく、予想し得ない結果であった。

【0205】また、30日後の感度を比較すると内部にホールドラップゾーンを有する試料の感度変化が小さかった。感光材料調製直後に最も高感度で30日保存後の感度変化が最も少ないのはホールドラップゾーンを粒子内部に有し、ホスト粒子の表面ヨード含有率が5.5~13モル%である試料104、113であった。

【0206】

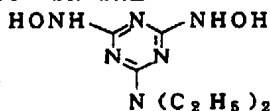
【実施例2】以下の製法によりハロゲン化銀乳剤Em-1からEm-15を調製した。

(Em-1の製法)フタル化率97%のフタル化した分子量15000の低分子量ゼラチン31.7g、KBr 31.7gを含む水溶液42.2Lを35℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃、316.7gを含む水溶液1

583mlとKBr、221.5g、分子量15000の低分子量ゼラチン52.7gを含む水溶液1583mlをダブルジェット法で1分間に渡り添加した。添加終了後、直ちにKBr 52.8gを加えて、AgNO₃、398.2gを含む水溶液2485mlとKBr、291.1gを含む水溶液2581mlをダブルジェット法で2分間に渡り添加した。添加終了後、直ちにKBr、44.8gを添加した。その後、40℃に昇温し、熟成した。熟成終了後、フタル化率97%のフタル化した分子量100000のゼラチン923gとKBr、79.2gを添加し、AgNO₃、5103gを含む水溶液15947mlとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.4倍になるように流量加速して10分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-60mVに保った。水洗した後、ゼラチンを加えPH、5.7、pAg、8.8、乳剤1kg当たりの銀換算の重量131.8g、ゼラチン重量64.1gに調整し、種乳剤とした。フタル化率97%のフタル化ゼラチン46g、KBr 1.7gを含む水溶液1211mlを75℃に保ち激しく攪拌した。前述した種乳剤を9.9g加えた後、変成シリコンオイル(日本ユニカー株式会社製品、L7602)を0.3g添加した。

H₂SO₄を添加してPHを5.5に調整した後、AgNO₃、7.0gを含む水溶液67.6mlとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して6分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、2mgと二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO₃、105.6gを含む水溶液、328mlとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.7倍になるように流量加速して56分間に渡り添加した。この時、0.037μの粒子サイズのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が27mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-50mVに保った。AgNO₃、45.6gを含む水溶液121.3mlとKBr水溶液をダブルジェット法で22分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+20mVに保った。82℃に昇温し、KBrを添加して銀電位を-80mVに調整した後、前述*

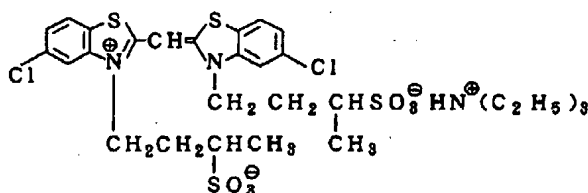
化合物1



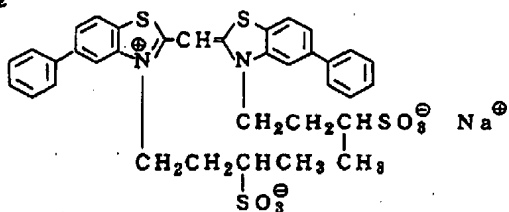
化合物2



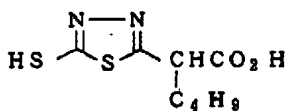
増感色素1



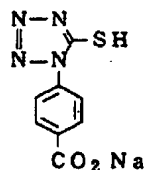
増感色素2



化合物3



化合物4



(Em-2の製法) 低分子量ゼラチン0.96g、KBr、0.9gを含む水溶液1192mlを40℃に保

持したAgI微粒子乳剤をKI重量換算で6.33g添加した。添加終了後、直ちに、AgNO₃、66.4gを含む水溶液206.2mlを16分間に渡り添加した。添加初期の5分間はKBr水溶液で銀電位を-80mVに保った。水洗した後、ゼラチンを添加し40℃でPH、5.8、pAg、8.7に調整した。下記化合物1および化合物2を添加した後、60℃に昇温した。下記増感色素1および増感色素2を添加した後に、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-メチルセレンウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に下記化合物3および化合物4を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀1molあたり10⁻¹から10⁻⁶molの添加量範囲から選択したことを意味する。

[0207]

[化27]

ち、激しく攪拌した。AgNO₃、1.49gを含む水溶液37.5mlとKBrを1.05g含む水溶液3

7. 5 ml をダブルジェット法で30秒間に渡り添加した。KBr を1. 2 g 添加した後、75℃に昇温し熱成した。熱成終了後、アミノ基をトリメリット酸で化学修飾した分子量100000のトリメリット化ゼラチン、35 g を添加し、PH を7 に調整した。二酸化チオ尿素6 mg を添加した。AgNO₃ , 29 g を含む水溶液116 ml とKBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3倍になるように流量加速して添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20 mV に保った。AgNO₃ , 110. 2 g を含む水溶液440. 6 ml とKBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5. 1倍になるように流量加速して30分間に渡り添加した。この時、Em-1の調製で使用したAgI 微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が15. 8 mol %になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して0 mV に保った。AgNO₃ , 24. 1 g を含む水溶液96. 5 ml とKBr 水溶液をダブルジェット法で3分間に渡り添加した。この時、銀電位を0 mV に保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム、26 mg を添加した後、55℃に降温し、KBr 水溶液を添加し銀電位を-90 mV に調整した。前述したAgI 微粒子乳剤をKI 重量換算で8. 5 g 添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃ , 57 g を含む水溶液228 ml を5分間に渡り添加した。この時、添加終了時の電位が+20 mV になるようにKBr 水溶液で調整した。Em-1 とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

(Em-3の製法) 1 g 当たり35 μmol のメチオニンを含む分子量100000のフタル化率97%のフタル化ゼラチン1. 02 g, KBr 0. 9 g を含む水溶液1192 ml を35℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃ , 4. 47 g を含む水溶液、42 ml とKBr , 3. 16 g 含む水溶液、42 ml をダブルジェット法で9秒間に渡り添加した。KBr を2. 6 g 添加した後、63℃に昇温し、熱成した。熱成終了後、Em-2の調製で使用した分子量100000のトリメリット化ゼラチン41. 2 g とNaCl , 18. 5 g を添加した。PH を7. 2 に調整した後、チメチルアミンボラン、8 mg を添加した。AgNO₃ , 26 g を含む水溶液203 ml とKBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3. 8倍になるように添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-30 mV に保った。AgNO₃ , 110. 2 g を含む水溶液440. 6 ml とKBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5. 1倍になるように流量加速して24分間に渡り添加した。この時、Em-1の調製で使用したAgI 微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が2. 3 mol %になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-20 mV に保った。1 N のチオシアン酸カリウム水溶液10. 7 ml を添加した後、A

gNO₃ , 24. 1 g を含む水溶液153. 5 ml とKBr 水溶液をダブルジェット法で2分30秒間に渡り添加した。この時、銀電位を10 mV に保った。KBr 水溶液を添加して銀電位を-70 mV に調整した。前述したAgI 微粒子乳剤をKI 重量換算で6. 4 g 添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃ , 57 g を含む水溶液404 ml を45分間に渡り添加した。この時、添加終了時の電位が-30 mV になるようにKBr 水溶液で調整した。Em-1 とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

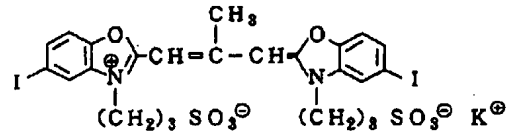
(Em-4の製法) Em-3の調製において核形成時のAgNO₃ 添加量を2. 3倍に変更した。そして、最終のAgNO₃ , 57 g を含む水溶液404 ml の添加終了時の電位が+90 mV になるようにKBr 水溶液で調整するように変更した。それ以外はEm-3 とほぼ同様にして調製した。

(Em-5の製法) 分子量15000の低分子量ゼラチン、0. 75 g, KBr , 0. 9 g, Em-1の調製で使用した変成シリコンオイル0. 2 g を含む水溶液1200 ml を39℃に保ち、PH を1. 8 に調整し激しく攪拌した。AgNO₃ , 0. 45 g を含む水溶液と1. 5 mol %のKI を含むKBr 水溶液をダブルジェット法で16秒間に渡り添加した。この時、KBr の過剰濃度を一定に保った。54℃に昇温し熱成した。熱成終了後、1 g 当たり35 μmol のメチオニンを含む分子量100000のフタル化率97%のフタル化ゼラチン20 g を添加した。PH を5. 9 に調整した後、KBr , 2. 9 g を添加した。AgNO₃ , 28. 8 g を含む水溶液288 ml とKBr 水溶液をダブルジェット法で53分間に渡り添加した。この時、Em-1の調製で使用したAgI 微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が4. 1 mol %になるように同時に添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-60 mV に保った。KBr , 2. 5 g を添加した後、AgNO₃ , 87. 7 g を含む水溶液とKBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1. 2倍になるように流量加速して63分間に渡り添加した。この時、上述のAgI 微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が10. 5 mol %になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-70 mV に保った。二酸化チオ尿素、1 mg を添加した後、AgNO₃ , 41. 8 g を含む水溶液132 ml とKBr 水溶液をダブルジェット法で25分間に渡り添加した。添加終了時の電位を+20 mV になるようにKBr 水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、2 mg を添加した後、PH を7. 3 に調整した。KBr を添加して銀電位を-70 mV に調整した後、上述のAgI 微粒子乳剤をKI 重量換算で5. 73 g 添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃ , 66. 4 g を含む水溶液609 ml を10分間に渡り添加した。添加初期の6分間はKBr 水溶液で銀電位を-70 mV に保った。水洗した後、ゼ

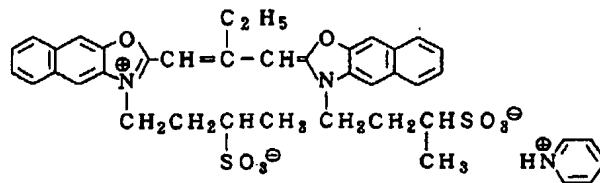
91

ラチンを添加し40℃でPH6.5, pAg, 8.2に調整した。前記化合物1および2を添加した後, 56℃に昇温した。上述したAgI微粒子乳剤を銀1molに対して0.0004mol添加した後, 前記増感色素1および下記増感色素3, 増感色素4及び増感色素5を添加した。チオシアン酸カリウム, 塩化金酸, チオ硫酸ナ*

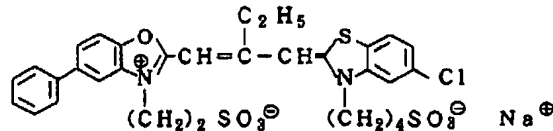
増感色素3



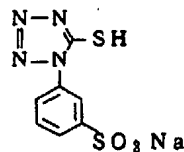
増感色素4



増感色素5



化合物5



(Em-6の製法) Em-5の調製において核形成時のAgNO₃添加量を4.12倍に変更した以外はEm-5とはほぼ同様にして調製した。

【0209】(Em-7の製法) 分子量15000の低分子量ゼラチン0.70g, KBr, 0.9g, KI, 0.175g, Em-1の調製で使用した変成シリコンオイル0.2gを含む水溶液1200mlを33℃に保ち, PHを1.8に調製し激しく攪拌した。AgNO₃, 1.8gを含む水溶液と3.2mol%のKIを含むKBr水溶液をダブルジェット法で9秒間に渡り添加した。この時, KBrの過剰濃度を一定に保った。62℃に昇温し熟成した。熟成終了後, 1g当たり35μmolのメチオニンを含有する分子量100000のアミノ基をトリメリット酸で化学修飾したトリメリット化ゼラチン27.8gを添加した。PHを6.3に調製した後, KBr, 2.9gを添加した。AgNO₃, 27.58gを含む水溶液270mlとKBr水溶液をダブルジェット法で37分間に渡り添加した。この時, 分子量15000の低分子量ゼラチン水溶液とAgNO₃, 50

92

*トリウム, N, N-デメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に前記化合物4および下記化合物5を添加した。

【0208】

【化28】

水溶液とKI水溶液を特願平8-207219号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して調製した粒子サイズ0.008μmのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が4.1mol%になるように同時に添加し, かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-60mVに保った。KBr, 2.6gを添加した後, AgNO₃, 87.7gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.1倍になるように流量加速して49分間に渡り添加した。この時, 上述の添加前直前混合して調製したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が7.9mol%になるように同時に流量加速し, かつ銀電位を-70mVに保った。二酸化チオ尿素, 1mgを添加した後, AgNO₃, 41.8gを含む水溶液132mlとKBr水溶液をダブルジェット法で20分間に渡り添加した。添加終了時の電位を+20mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。78℃に昇温し, PHを9.1に調整した後, KBrを添加して電位を-60mVにした。Em-1の調製で使用したAgI微粒子乳剤をKI重量

換算で5.73 g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃, 66.4 gを含む水溶液321 mlを4分間に渡り添加した。添加初期の2分間はKBr水溶液で銀電位を-60 mVに保った。Em-5とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

(Em-8の製法) イオン交換した分子量100000のゼラチン17.8 g, KBr, 6.2 g, KI, 0.46 gを含む水溶液を45°Cに保ち激しく攪拌した。AgNO₃, 11.85 gを含む水溶液とKBrを3.8 g含む水溶液をダブルジェット法で45秒間に渡り添加した。63°Cに昇温後、イオン交換した分子量100000のゼラチン24.1 gを添加し、熱成した。熱成終了後、AgNO₃, 133.4 gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の2.6倍になるように20分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+40 mVに保った。また添加開始10分後にK₂IrCl₆を0.1 mg添加した。NaClを7 g添加した後、AgNO₃を45.6 g含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で12分間に渡って添加した。この時、銀電位を+90 mVに保った。また添加開始から6分間に渡って黄血塩を29 mg含む水溶液100 mlを添加した。KBrを14.4 g添加した後、Em-1の調製で使用したAgI微粒子乳剤をKI重量換算で6.3 g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃, 42.7 gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で11分間に渡り添加した。この時、銀電位を+90 mVに保った。Em-5とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

(Em-9の製法) Em-8の調製において核形成時の温度を35°Cに変更した以外はほぼ同様にして調製した。

(Em-10の製法) フタル化率97%の分子量100000のフタル化ゼラチン, 0.38 g, KBr, 0.9 gを含む水溶液1200 mlを60°Cに保ち、PHを2に調整し激しく攪拌した。AgNO₃, 1.96 gを含む水溶液とKBr, 1.67 g, KI, 0.172 g

を含む水溶液をダブルジェット法で30秒間に渡り添加した。熱成終了後、1 g当たり35 μmolのメチオニンを含む分子量100000のアミノ基をトリメリット酸で化学修飾したトリメリット化ゼラチン12.8 gを添加した。PHを5.9に調整した後、KBr, 2.99 g, NaCl 6.2 gを添加した。AgNO₃, 27.3 gを含む水溶液60.7 mlとKBr水溶液をダブルジェット法で31分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-50 mVに保った。AgNO₃, 65.6 gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の2.1倍になるように流量加速して37分間に渡り添加した。この時、Em-1の調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有量が6.5 mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-50 mVに保った。二酸化チオ尿素, 1.5 mgを添加した後、AgNO₃, 41.8 gを含む水溶液132 mlとKBr水溶液をダブルジェット法で13分間に渡り添加した。添加終了時の銀電位を+40 mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム, 2 mgを添加した後、KBrを添加して銀電位を-100 mVに調整した。上述のAgI微粒子乳剤をKI重量換算で6.2 g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃, 88.5 gを含む水溶液300 mlを8分間に渡り添加した。添加終了時の電位が+60 mVになるようにKBr水溶液の添加で調整した。水洗した後、ゼラチンを添加し40°CでPH 6.5, pAg, 8.2に調整した。前記化合物1および化合物2を添加した後、61°Cに昇温した。下記増感色素6, 増感色素7, 増感色素8および増感色素9を添加した後、K₂IrCl₆, チオシアン酸カリウム, 塩化金酸, チオ硫酸ナトリウム, N, N-チメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に前記化合物4および化合物5を添加した。

{0210}

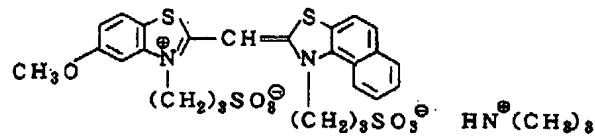
{化29}

10

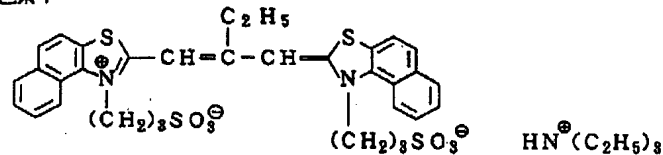
20

30

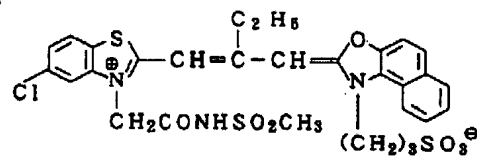
増感色素6



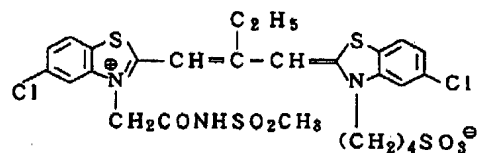
増感色素7



増感色素8



増感色素9



(Em-11の製法) 分子量15000の低分子量ゼラチン4.9g, KBr, 5.3gを含む水溶液1200mlを60℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃, 8.75gを含む水溶液27mlとKBr, 6.45gを含む水溶液36mlを1分間に渡りダブルジェット法で添加した。75℃に昇温した後, AgNO₃, 6.9gを含む水溶液21mlを2分間に渡り添加した。NH₄NO₃, 26g, 1N, NaOH, 56mlを順次, 添加した後, 熟成した。熟成終了後PHを4.8に調整した。AgNO₃, 141gを含む水溶液438mlとKBrを102.6g含む水溶液458mlをダブルジェット法で最終流量が初期流量の4倍になるように添加した。55℃に降温した後, AgNO₃, 7.1gを含む水溶液240mlとKIを6.46g含む水溶液をダブルジェット法で5分間に渡り添加した。KBrを7.1g添加した後, ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム, 4

mgとK₂IrCl₆, 0.05mg添加した。AgNO₃, 57.2gを含む水溶液177mlとKBr, 40.2gを含む水溶液, 223mlを8分間に渡ってダブルジェット法で添加した。Em-10とほぼ同様に水洗し, 化学増感した。

30 (Em-12の製法) Em-11の調製において核形成時の温度を40℃に変更した以外は, Em-11とほぼ同様にして調製した。

(Em-13, 14, 15の製法) Em-8またはEm-9とほぼ同様にして調製した。但し化学増感Em-10とほぼ同様の方法で行った。Em-1からEm-15のハロゲン化銀乳剤の特性値を下記表3にまとめて示した。

【0211】

【表3】

表 8

乳 剂 No.	内相当径 (μm) 変動係数 (%)	厚 (μm) 変動係数 (%)	アスペクト比 変動係数 (%)	平板度	双晶面間隔 (μm) 変動係数 (%)	平板率が 全投影面積 に占める 割合 (%)	側面に対 する(100) 面比率 (%)	I含量 (モル%) 変動係数 (%)	Cl含量 (モル%)	表面I 含量 (モル%)
Em-1	1.98 23	0.198 28	10 35	51	0.014 32	92	23	15 17	0	4.3
Em-2	1.30 25	0.108 27	12 38	111	0.013 30	98	22	11 16	0	8.6
Em-3	1.00 27	0.083 26	12 37	145	0.012 30	98	18	4 8	1	1.8
Em-4	0.75 31	0.075 18	10 29	133	0.010 27	91	33	4 8	2	1.9
Em-5	2.02 31	0.101 19	20 42	198	0.013 33	99	20	7 7	0	2.4
Em-6	1.54 28	0.077 18	20 33	260	0.013 28	99	23	7 7	0	2.5
Em-7	1.08 18	0.072 15	15 19	208	0.008 22	97	23	6 5	0	2.0
Em-8	0.44 16	0.22 13	2 9	9	0.013 18	90	38	3 6	2	1
Em-9	0.33 17	0.165 13	2 12	12	0.013 18	88	42	3 6	2	1
Em-10	1.33 18	0.122 20	15 22	123	0.012 19	98	23	5 6	1	1.8
Em-11	1.09 16	0.156 18	7 19	45	0.013 16	99	22	3 7	0	2.7
Em-12	0.34 17	0.12 18	7 19	58	0.013 16	99	25	3 7	0	2.7
Em-13	0.55 16	0.275 18	2 9	7	0.013 18	90	38	2 6	2	1
Em-14	0.44 17	0.22 13	2 12	9	0.013 18	88	42	2 6	2	1
Em-15	0.33 17	0.165 13	2 12	12	0.013 18	88	46	1 6	2	0.5

1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。

【0212】ポリエチレン-2、6-ナフタレート（以下、PENという。）ポリマー100重量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P. 326（チバ・ガイギーCiba-Geigy社製）2重量部とを乾燥した後、300℃にて溶解後、T型ダイから押し出し、140℃で3.3倍の縦延伸を行い、続いて130℃で3.3倍の横延伸を行い、さらに250℃で6秒間熱固定して厚さ90 μm のPENフィルムを得た。なおこのPENフィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及びイエロー染料（公開技法：公技番号94-6023号記載のI-1、I-4、I-6、I-24、I-26、I-27、II-5）を適当量添加した。さらに、直径20cmのステンレス巻き芯に巻き付けて、110℃、48時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

【0213】2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼラチン0.1g/ m^2 、ソウジウム- α -スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート0.01g/ m^2 、サリチル酸0.04g/ m^2 、p-クロロフェノール0.2g/ m^2 、($\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}$ O), CH_2 0.012g/ m^2 、ポリアミド-エビクロヒドリン重合化合物0.02g/ m^2 の下塗液を塗布して(10cc/ m^2 、バーコーター使用)、下塗層を延伸時高温面側に設けた。乾燥は115℃、6分実施し

た（乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃となっている）。

【0214】3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗設した。

【0215】3-1) 帯電防止層の塗設

平均粒径0.005 μm の酸化スズ-酸化アンチモン複合物の比抵抗は5 $\Omega\cdot\text{cm}$ の微粒子粉末の分散物（2次凝集粒子径約0.08 μm ）を0.2g/ m^2 、ゼラチン0.05g/ m^2 、($\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}$ O), CH_2 0.02g/ m^2 、ポリ（重合度10）オキシエチレン-p-ノニルフェノール0.005g/ m^2 及びレゾルシンと塗布した。

【0216】3-2) 磁気記録層の塗設

3-ポリ（重合度15）オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン（15重量%）で被覆処理されたコバルト- γ -酸化鉄（比表面積43 m^2/g 、長軸0.14 μm 、単軸0.03 μm 、飽和磁化89emu/g、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=6/94$ 、表面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の2重量%で処理されている）0.06g/ m^2 をジアセチルセルロース1.2g/ m^2 （酸化鉄の分散はオープンニードとサンドミルで実施した）、硬化剤としてC, H, C ($\text{CH}_2\text{OCONH}-\text{C}$ H, (CH_2) NCO), 0.3g/ m^2 を、溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンを用いてバーコーターで塗布し、膜厚1.2 μm の磁気記録層を得た。マット剤としてシリカ粒子（0.3 μm ）と3-ポリ（重合度15）オキシエチレン-プロピ

ルオキシトリメトキシシラン(15重量%)で処理被覆された研磨剤の酸化アルミ(0.15 μ m)をそれぞれ10mg/m²となるように添加した。乾燥は115℃、6分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃)。X-ライト(ブルーフィルター)での磁気記録層のD⁵の色濃度増加分は約0.1、また磁気記録層の飽和磁化モーメントは4.2emu/g、保磁力7.3 $\times 10^4$ A/m、角形比は65%であった。

【0217】3-3) 滑り層の調整

ジアセチルセルロース(25mg/m²)、C₆H₁₃COH(OH)C₁₀H₁₉COOC₁₀H₁₉(化合物a、6mg/m²)/C₁₀H₁₉O(CH₂CH₂O)₁₀H(化合物b、9mg/m²)混合物を塗布した。なお、この混合物は、キシレン/プロピレンモノメチルエーテル(1/1)中で105℃で溶融し、常温のプロピレンモノメチルエーテル(10倍量)に注加分散して作製した後、アセトン中で分散物(平均粒径0.01 μ m)にしてから添加した。マット剤としてシリカ粒子(0.3 μ m)と研磨剤の3-ポリ(重合度15)オキシエチレンプロピルオキシトリメトキシシラン(15重量%)で被覆された酸化アルミ(0.15 μ m)をそれぞれ15mg/m²となるように添加した。乾燥は115℃、6分行った(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃)。滑り層は、動摩擦係数0.06(5mm ϕ のステンレス硬球、荷重100g、スピード6cm/分)、静摩擦係数0.07(クリップ法)、また後述する乳剤面と滑り層の動摩擦係数も0.12と優れた特性であった。

【0218】4) 感光層の塗設

次に、前記において得られたバック層の反対側に、実施例1に示した感光層の組成リストにおいて、乳剤を以下に示すように変更してカラーネガフィルム(試料201)を作成した。

(試料201)

第1層(ハレーション防止層)	変更無し
第2層(中間層)	変更無し
第3層(低感度赤感乳剤層)	
Em-13	銀 0.10
Em-14	銀 0.15
Em-15	銀 0.25
上記以外変更無し	
第4層(中感度赤感乳剤層)	
Em-11	銀 0.30
Em-12	銀 0.40
上記以外変更無し	
第5層(高感度赤感乳剤層)	
Em-10	銀 1.40
上記以外変更無し	
第6層(中間層)	変更無し
第7層(低感度緑感乳剤層)	

Em-7	銀 0.15
Em-8	銀 0.10
Em-9	銀 0.10

上記以外変更無し

第8層(中感度緑感乳剤層)

Em-6	銀 0.50
Em-7	銀 0.30

上記以外変更無し

第9層(高感度緑感乳剤層)

Em-5	銀 1.25
------	--------

上記以外変更無し

第10層(イエローフィルター層) 変更無し

第11層(低感度青感乳剤層)

Em-2	銀 0.06
Em-3	銀 0.06
Em-4	銀 0.06

上記以外変更無し

第12層(高感度青感乳剤層)

Em-1	銀 1.00
------	--------

20 上記以外変更無し

第13層(第1保護層) 変更無し

第14層(第2保護層) 変更無し

(試料202の調製) 上記感光材料においてEm-5~Em-9を以下の乳剤に変更した。

【0219】Em-25:Em-5において増感色素添加後コーナーにホスト粒子に対して1モル%に相当する塩化銀エビタキシーを成長させた。

【0220】Em-26:Em-6において増感色素添加後コーナーにホスト粒子に対して1.5モル%に相当する塩化銀エビタキシーを成長させた。

【0221】Em-27~Em-29:Em-7~Em-9において増感色素添加後コーナーにホスト粒子に対して2.0モル%に相当する塩化銀エビタキシーを成長させた。

【0222】上記試料201及び試料202について実施例1同様に感度を評価した。ただし、マゼンタ発色の光学濃度について調べた。その結果、本発明の試料201及び試料202はマゼンタ階調のいずれの露光域においても高感度であった。

【0223】

【実施例3】実施例2に示した感材を、ISO1007:1995(E)に準じて135サイズ(24枚撮り)に加工し、これを同じくISO1007:1995(E)に準じて作成された135サイズ用マガジン(カートリッジ)に収納した。これらの試料について実施例2と同様の評価を行ったところ、本発明の感光材料は高感度であるという優れた効果を確認することができた。

【0224】

【実施例4】支持体PENの厚みを98 μ mとした以外は実施例2に示した感材と同様にして感材を作成し、I

ISO732:1991(E)に準じて220サイズに加工し、これを同じくISO732:1991(E)に準じて作成したスプールに巻き込んだ。これらの試料につ

いて実施例2と同様の評価を行ったところ、本発明の感光材料は高感度であるという優れた効果を確認することができた。